

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VZNIK MIKROSUSPENZE PERIKINETICKOU A ORTOKINETICKOU
KOAGULACÍ

FORMATION OF MICROSUSPENSION BY PERIKINETIC AND ORTHOKINETIC KOAGULATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

RADKA FOJTÍKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VZNIK MIKROSUSPENZE PERIKINETICKOU A ORTOKINETICKOU KOAGULACÍ

FORMATION OF MICROSUSPENSION BY PERIKINETIC AND ORTHOKINETIC KOAGULATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RADKA FOJTÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR DOLEJŠ, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0209/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Fojtíková Radka

Studijní program

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)

Studijní obor

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)

Vedoucí diplomové práce

doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Vznik mikrosuspenze perikinetickou a ortokinetickou koagulací

Zadání diplomové práce:

Cílem je zjistit, jaký vliv má míchání v laboratorní koloně na velikost tzv. neagregovaného podílu koagulantu, který se dobře stanovuje centrifugací vzorku. Budete pracovat při různých centrifugačních účinnostech (součin odstředivého zrychlení a času - g.t).

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Radka Fojtíková
student(ka)

doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Povrchových zdrojů pitné vody je mnoho a mnoho z nich obsahuje přírodní organické látky, především huminového charakteru. Tyto látky jsou v pitné vodě nežádoucí, a proto se neustále řeší jakým způsobem je možné tyto látky co nejúspěšněji odstranit. Bohužel je jejich odstranitelnost ve vodárenské technologii běžnými procesy problematická.

Pro úpravu vod s tímto charakterem je běžné použít chemických způsobů úpravy. Ty jsou založeny na destabilizaci a agregaci znečišťujících příměsí s následnou separací vzniklých agregátů. Destabilizace, agregace, ale i vlastnosti tvořených agregátů jsou závislé jak na chemických, tak i fyzikálních faktorech úpravy vody. Jde především o charakter znečišťujících příměsí, typ a dávka použitých destabilizačních či dalších pomocných činidel. Dále je to i hodnota pH, teplota vody, velikost gradientu rychlosti míchání a doba jeho působení. Podmínky tvorby suspenze (velikost aplikovaného gradientu rychlosti a doby míchání) mají zásadní vliv na vlastnosti vznikajících agregátů. Především pak na tvar, velikost a hustotu. Tyto vlastnosti výrazně ovlivňují separovatelnost vzniklých agregátů a samozřejmě i kvalitu upravené vody.

Práce se zabývá vlivem chemických faktorů na úpravu povrchové vody s obsahem přírodních látek huminového charakteru. Studie byla prováděna s modelovou vodou, která byla připravena ze tří složek: vodovodní, destilovaná voda a huminový koncentrát. Tento koncentrát pocházel z rašeliništní oblasti u obce Radostín nad Oslavou v kraji Vysočina v ČR. Laboratorní zkouška byla prováděna pomocí centrifugačních testů podle P.Dolejše. Použitá destabilizační činidla – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perikinetická koagulace, Brownovský pohyb, míchání, agregace, centrifugace, separace, vznik částic, sklenicový test, optimální dávka koagulantu, úprava vody

ABSTRACT

There are a lot of surface water sources and a lot of them contain natural organic compounds, mainly humic kind. These compounds are unwanted in drinkable water, that the reason why scientists still look for the most effective way how to remove them. Unfortunately in water technology is removing of humic compounds by common processes very problematic.

For treatment of water with this property is normal to use chemical way of treatment. This is based on destabilization and aggregation of polluting impurities with following separation of aggregated particles. Destabilization, aggregation and properties of aggregated particles depend on chemical and physical factors of water treatment. Character of impurities, kind and dose of used destabilizing agents is concerned. Furthermore it is pH value, water temperature, value of velocity mixture gradient and its operation time. Conditions for suspension formation (value of velocity gradient and time of mixing) have an influence on aggregated particles properties. Especially on form, size and density. These properties distinctively affect the ability of aggregated particles separation and of course even the quality of treated water.

This diploma thesis is focused on influence of chemical and physical factors on surface water with contain of humic compounds treatment. For the experiments was used model water, which was prepared from three componenets: water-pipe water, distilled water and humic concetrates. This concentrate was originally from peaty area close to Radostín nad Oslavou, Vysočina district in Czech Republic. For the laboratory test centrifugal experiment according to P. Dolejš was used. Used destabililizing agents were – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

KEYWORDS

Perikinetetic coagulation, Brownian mori3n, miziny, aggregation, centrifugation, separation, particle formation, jar test, optimum koagulant dose, water treatment.

FOJTÍKOVÁ, R. *Vznik mikrosuspenze perikinetickou a ortokinetickou koagulací*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 77s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto chci poděkovat všem, kteří mi pomohli s realizací mé diplomové práce. Doc. Ing. Petru Dolejšovi, CSc. za vedení diplomové práce. Michalu Pexovi za pomoc v laboratoři a všem blízkým za velkou oporu.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Složení (obsah) povrchové vody	8
2.1.1	Huminové látky	8
2.2	Úprava povrchových vod	12
2.2.1	Disperzní soustavy	12
2.2.2	Hydrofobní koloidní disperze a jejich stabilita	14
2.2.3	Destabilizace koloidních solí	18
2.2.4	Koagulace	19
2.2.5	Kinetika koagulace	21
2.2.6	Separace vzniklých agregátů	29
3	Experimentální část	31
3.1	Metodika práce	31
3.1.1	Přístroje a zařízení	31
3.1.2	Chemikálie pro chemickou analýzu	31
3.1.3	Příprava modelové vody	31
3.1.4	Příprava koagulačních roztoků	32
3.1.5	Centrifugační test	32
3.1.6	Stanovení zbytkového koagulantu	32
4	Výsledky a diskuze	33
4.1	Koagulační testy	33
4.1.1	Výsledky testů se železitým koagulantem	33
4.1.2	Výsledky koagulačních testů s hlinitým koagulantem	57
4.1.3	Celkové zhodnocení	69
5	Závěr	71
6	Seznam použité literatury	72
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	75
8	Přílohy	77

1 ÚVOD

Velice vážným problémem současné doby, který je téměř celosvětového rozměru, je nevyhovující kvalita pitné vody. Důležitými faktory ovlivňující kvalitu pitné vody jsou především zdroje pitné vody a také použitá technologie na její úpravu. Zdroje pitné vody by měly být chráněny před splachy z hospodářských půd, z důvodů použití průmyslových hnojiv a dále před přítoky odpadních splaškových vod z obecních a městských kanalizací. Z hlediska technologií úpravy vody je důležitá jejich modernizace optimalizace. Dalšími faktory, které ovlivňují kvalitu pitné vody, jsou spíše technického rázu. Velmi záleží na tom, v jakém stavu se nachází úpravna pitné vody a stav distribuční sítě.

Předkládaná práce se zabývá sledováním složení modelové vody. Tato modelová voda by svým složením měla odpovídat tzv. přirozené, nebo-li povrchové vodě. To znamená, že námi připravená modelová voda obsahuje příměsi, které jsou anorganického i organického charakteru. Proto se tato práce také zabývá odstraňováním těchto nežádoucích nečistot. Tento proces probíhá nejdříve destabilizací a následně agregací v separovatelné agregáty. Úprava vody tímto procesem a jeho účinnost je ovlivněna především intenzitou a délkou míchání, které umožňuje vznik agregátů. Odstranění vzniklých agregátů je možné separačními procesy mezi něž patří sedimentace, flotace a filtrace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Složení (obsah) povrchové vody

Povrchová surová voda odjakživa (běžně) obsahuje organické látky přírodního původu, ve zkratce řečeno tzv. NOM (Natural Organic Matter). Tyto látky mají různý charakter. Většinou se liší velikostí, strukturou, chemickým složením, vlastnostmi a především původem. Jedná se o komplex aromatických a alifatických makromolekulárních látek s několika typy funkčních skupin [1].

Organické přírodní látky lze podle původu rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří organické látky alochtonního původu. Druhou skupinu tvoří organické látky autochtonního původu. Alochtonní látky (např. huminové látky) jsou ty, které se do povrchových vod dostávají výluhem z půd a sedimentů, splachem biologického materiálu (např. listů a tráva) a z okolních terestrických ekosystémů a jeho následnou humifikací. Mezi látky autochtonního původu (tzv. nehuminové látky) jsou řazeny látky, které vznikají přímo ve vodním prostředí jako vedlejší produkty života organismů, především biologickými a chemickými přeměnami zbytků vodních organismů a různými syntetickými reakcemi [2-4, 5].

Koncentrace huminových organických látek v povrchových vodách jsou většinou vyšší než koncentrace ostatních přítomných látek. Pokud se jedná o látky nehuminového typu, jejich koncentrace bývá v převaze pouze v období letních měsíců, kdy dochází k masivnímu rozvoji fytoplanktonu [6].

NOM při vyšších koncentracích velice významně ovlivňuje chemismus a upravitelnost povrchové vody na vodu pitnou. Důvodem je především to, že tvoří komplexní sloučeniny (jak již bylo dříve řečeno) s kationy a tím snižují jejich mobilitu [6, 7]. Tvorba těchto komplexních sloučenin, především u NOM vznikajících při masivním odumírání fytoplanktonu, s vícemocnými kationy hliníku a železa může docházet k inhibici destabilizačních a následně i agregačních pochodů při úpravě vody s obsahem těchto látek [2].

Vliv některých typů NOM na proces úpravy vody je v současné době významným předmětem vědeckého zájmu [2]. Mezi typy NOM jsou řazeny především organické látky produkované fytoplanktonem, tzv. AOM (algal organic matter) [2]. Závažnými aspekty úpravy vody, kterými se v současné době věda zabývá, jsou vlivy NOM na technologické procesy a odstranění těchto látek při úpravě.

2.1.1 Huminové látky

2.1.1.1 Původ a vznik huminových látek v přírodě

Huminová látka, je v jiné literatuře často nazývaná jako huminová (humusová) hmota, později označovaná OM (organic matter), která je přítomná nejen ve vodě, ale i v půdě, má dva možné zdroje vzniku. Prvním zdrojem vzniku huminových látek je tzv. přirozený zdroj. Přírodní zdroj lze rozdělit do dvou oblastí vzniku OM. První oblastí je půda. OM v půdě vzniká díky rostoucím rostlinám a žijícím mikroorganismům [6]. Jejich následným odumíráním se vzniklá biomasa přidává k půdnímu organickému obsahu. Dalším příspěvkem, který z hlediska kvantity těchto látek je méně významný, je vylučování makro- a mikroorganismů. Jsou vylučovány chemické látky, které jsou dále těmito organismy absorbovány. Takto chemicky modifikované formy mohou být přeneseny do vodního prostředí. Transport těchto látek může nastat např. při srážkách (dešti), kdy dochází ke

splachům půdní vrstvy. Do vodního prostředí (řeky, jezera, oceány a podzemní vody) se dostávají jak rozpuštěné, tak i rozložené formy OM [6].

Druhou oblastí vzniku OM je vodní prostředí. Nejideálnějším místem, kde dochází ke vzniku OM, jsou mokřiny a močály, a to jak přirozené tak i uměle vybudované. Mokřiny obsahují jak žijící, tak i odumřelé rostliny a mikroorganismy. Vlivem těchto složek vzniká na jejich povrchu silná vrstva vzdušného materiálu s bohatě rostoucími rostlinami [6]. Ke vzniku OM dochází ve spodní vrstvě takto vzniklého povrchu. Nejvyšší vrstva močálových sedimentů je téměř celá složená z OM v různých stavech z rozkladu a degradace přítomných složek [6]. Do vodního prostředí se takový materiál dostává v rozložené a rozpuštěné formě. Mezi další vodní recipienty, kde dochází ke vzniku OM, patří řeky, jezera, oceány. Obsah OM je závislý na podmínkách daného prostředí. Např. řasy, patří mezi fotosyntetické organismy, které vyžadují sluneční světlo a kyslík. Pokud je tato podmínka splněna, dochází k jejich bohatému zastoupení ve vodním prostředí. Do organismů, které produkují OM je možné řadit i bakterie. Tyto mikroorganismy mají hojné zastoupení především v usazeninách [6].

Jak již bylo výše řečeno, existují dva zdroje vzniku OM. Tím druhým zdrojem vzniku OM je tzv. antropogenní zdroj. Je velmi závislý na lidské činnosti. Antropogenní zdroj způsobuje vznik specifických organických sloučenin vlivem vypouštěných odpadů (např. průmyslová hnojiva, léčiva) do vodního prostředí. Rozsah je velmi široký.

Z literatury je známo, že existuje několik teorií vzniku huminových látek, nebo-li OM. Jako příklad jsou uvedeny dvě teorie, a to degradační (lignitová) a syntetická (polyfenolová) [3, 6]. Degradační (lignitová) teorie popisuje vznik huminových látek mikrobiálním rozkladem odumřelého rostlinného materiálu. Z těžko rozložitelných látek, jako jsou lignin, kutin, melaniny, parafíny, vznikají vysokomolekulární huminy. Pomocí oxidace jsou vzniklé huminy transportovány přes huminové kyseliny na fulvokyseliny až na stále menší molekuly. Pokud degradační mechanismus bude pokračovat, huminové látky budou postupně rozloženy na oxid uhličitý a vodu [3].

Předpokladem syntetické (polyfenolové) teorie je, že nejdříve dochází k degradaci na malé molekuly, např. karboxylové kyseliny, fenoly atd. Poté dochází pomocí syntézy ke tvorbě huminových látek. Z literatury je zřejmé, že oba druhy teorií existují současně a mohou se i vzájemně prolínat. Je zřejmé, že degradační mechanismus dominuje ve vodním ekosystému, kdežto syntetický mechanismus nachází uplatnění v terestrickém ekosystému [3, 6].

2.1.1.2 Složení a struktura huminových látek

Huminové látky se vyskytují jak ve vodě tak i v půdě. Práce je zaměřena více na vodní prostředí. Huminové látky ve vodním prostředí se mohou vyskytovat ve formě jednotlivých molekul nebo jako supramolekulární struktury, kde jsou molekuly vzájemně spojeny slabými vazebnými interakcemi [8]. Huminové látky patří do polycyklických vysokomolekulárních sloučenin, jejichž relativní molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí stovek až tisíců. Hodnota relativní molekulové hmotnosti je ovlivněna hodnotou pH a iontovou silou daného roztoku [1, 9].

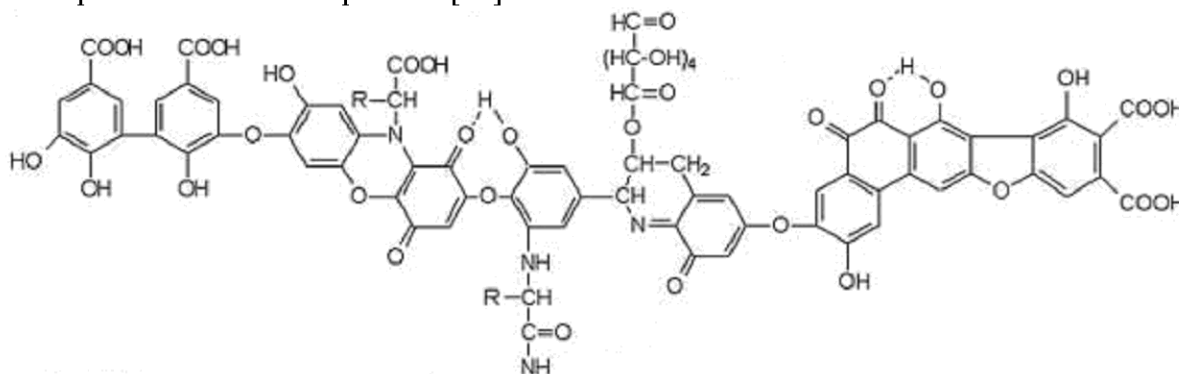
Huminové látky jsou převážně řazeny k látkám s aromatickým charakterem, jelikož jejich aromatická jádra jsou vzájemně spojena alifatickými, ale častěji cyklickými řetězci. Povahou je lze řadit do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin [8, 10]. Ve struktuře huminových látek jsou přítomny funkční skupiny, které jsou tvořeny především karboxylovými, hydroxylovými, metoxylovými a karbonylovými skupinami. K vazbě těchto skupin dochází

jak na aromatickém jádře tak i na postranních řetězcích [11]. Elementárními anebo základními stavebními kameny huminových látek jsou uhlík, kyslík, vodík, dusík a síra [6, 12].

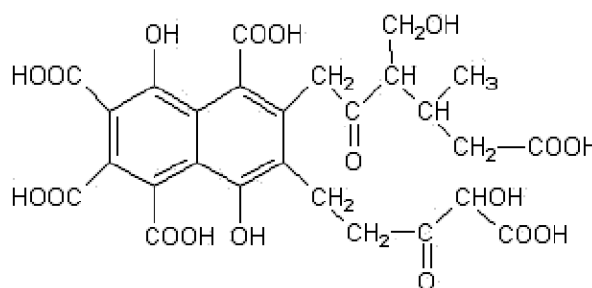
2.1.1.3 Sledované vlastnosti huminových látek ve vodě

Huminové látky lze rozdělit podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností. Podle některých autorů lze na základě těchto vlastností huminové látky rozdělit do tří skupin, které se od sebe navzájem liší. Rozdíly jsou dány především v molekulové hmotnosti, obsahem funkčních skupin, kyselostí, oxidačními schopnostmi a rozpustností v různých rozpouštědlech. První skupinou jsou humusové kyseliny, do nichž patří huminové kyseliny, fulvokyseliny, humatomelanové kyseliny. Do druhé a třetí skupiny patří huminy a humusové uhlí [5, 12]. Toto dělení je založeno na různé rozpustnosti látek v kyselém, alkalickém prostředí a v alkoholu. Z hydrochemického hlediska jsou velmi důležité humusové kyseliny, jelikož huminy a humusové uhlí jsou prakticky nerozpustné [10].

- Huminové kyseliny jsou rozpustné v zásadách a i kyselinách [3, 6].
- Huminy nejsou rozpustné ani v zásadách ani v kyselinách [3, 6].
- Fulvokyseliny, mají oproti huminovým kyselinám vyšší rozpustnost, proto bývají v přírodních vodách v převaze [13].



Obr.č.1: Struktura kyselin huminových kyselin[47], ukazující volné a vázané fenolické —OH skupiny, chininové struktury, kyslíkové spojovací můstky a COOH skupiny různě umístěné na aromatických kruzích



Obr.č.2: Struktura fulvokyselin[47]

Co se týče strukturního uspořádání fulvokyselin a huminových kyselin je známo, že fulvokyseliny mají menší molekulovou hmotnost oproti huminovým kyselinám. Menší molekulová hmotnost je dána obsahem více alifatických postranních řetězců a méně aromatických struktur. Obě zmiňované skupiny se liší i elementárním složením [12].

Mezi další vlastnosti huminových látek kromě rozpustnosti ve vodě patří také schopnost agregace a disociace, nábojové poměry či schopnost vytvářet komplexy s kovovými ionty.

Vlastnosti huminových látek a předem uvedené procesy jsou také významně ovlivněny velikostí jednotlivých molekul a částic, stupněm jejich dispergace (tzn. zda se jedná o pravé nebo koloidní roztoky), polaritou, která je dána charakterem skeletu (aromatický, alifatický) a hlavně druhy, počty a disociačními schopnostmi funkčních skupin [12].

Ve většině přírodních vod se při běžných hodnotách pH huminové látky vyskytují jako negativně nabitě, povrchově aktivní makromolekuly. Jejich záporný náboj je dán přítomností určitých funkčních skupin, především karboxylových a hydroxylových [9]. Kyselost huminových látek je ovlivněna rozmístěním karboxylových a hydroxylových skupin v molekule, ale i na přítomnosti ostatních funkčních skupin. Navázané funkční skupiny jsou tedy příčinou kyselosti vod. Především pak karboxylové skupiny, které mají silně kyselé charakter [9].

Méně důležitou vlastností vody s obsahem huminových látek je její zbarvení. Barva huminových vod závisí především na přítomnosti určitých typů huminových látek. Huminové látky s obsahem fulvokyselin způsobují světle žluté až hnědé zbarvení. Huminové kyseliny způsobují tmavohnědé a huminy černé zbarvení vody. Zbarvení vod je dále ovlivňováno pH, teplotou vody a intenzitou tepelného záření [14].

Další vlastností huminových látek je schopnost tvorby různých komplexů (z hlediska významu jsou důležité vícemocné kationy). Tato vlastnost je ovlivněna přítomností karboxylových a fenolových skupin a aromaticitou molekuly [15].

2.1.1.4 Metody charakterizace huminových látek

Složení huminových látek bylo částečně popsáno pomocí fluorescence a NMR technik. Tyto techniky jsou často užívány navzájem v kombinaci k tomu, aby poskytovaly informace o tom jak moc je možné charakterizovat huminové látky [3].

a) SEC (size exclusion chromatography)

SEC (size exclusion chromatography) je dobře stanovitelná technika oddělení (separace), byla aplikována ke studiu huminových látek, tradičně s použitím UV detekce. Nicméně huminové látky nedosahují maximum absorpce v každé vlnové délce v ultrafialovém nebo viditelném spektru [23].

V poslední době byly k této technice připojeny i ostatní techniky z důvodů zlepšení charakterizace huminových a fulvokyselin. Další detektory, které byly použity zahrnují (obsahují) ve spektrometru elektronový spray s hromadnou ionizací, indukční spojený plazmový spektrometr, analyzátory pro zjištění hodnoty (na stanovení) celkového organického uhlíku, reakční index a fluorescenční detektor.

Studium bylo vedeno k tomu, aby určilo optimální vlnovou délku. Výsledky ukazovaly rozumnou detekci mezi 230-280 nm. Poskytly lepší citlivost pro řešení (příklady) s nízkým obsahem uhlíku, nicméně vlnová délka 254 nm byla určena za optimální pro studium vodních huminových látek [23].

b) Spektroskopie jaderné magnetické rezonance (NMR)

NMR spektroskopie je široce užívána pro studium huminových látek, a ačkoliv specifická identifikace sloučeniny není možná touto technikou, informace může být poskytnuta na prezentaci distribuce různých relativních látek. Píky v NMR spektru mohou být obvykle přiřazeny ke specifickým funkčním skupinám v komplexech jako huminové látky (ať tak

nebo onak mohou se vyskytovat překrývající rezonance). NMR techniky byly velmi cenné pro dřívější porozumění huminových látek [23].

Pomocí NMR techniky bylo nahrazeno složení huminových kyselin, které jsou složeny částečně z degradovaných rostlinných složek, tak že od fulvokyseliny byla oddělena chemická entita humusové kyseliny a že fenolické uhlíky jsou spíše minoritní složky huminových látek [3].

c) Ostatní metody

Mezi ostatní metody lze řadit např. pyrolýzu a k ní vztažené techniky, hmotnostní spektroskopii, kapilární elektroforézu, fluorescenční spektroskopii nebo mikroskopické techniky [23].

2.2 Úprava povrchových vod

Povrchové vody obsahují především huminové látky, jak již bylo dříve řečeno. Tyto látky jsou charakterizovány nízkou hodnotou pH a $KNK_{4,5}$ a velmi často zvýšeným obsahem přírodního hliníku [17]. Jejich složení a vlastnosti již byly dříve popsány. Povrchové vody s obsahem huminových látek se vyznačují především barevným zákalem. Zákalu je možné se zbavit různými způsoby. Mezi nejznámější a nejpoužívanější způsob patří fyzikálně chemický proces zvaný *koagulace*. Je to tedy shlukování dispergovaných částic ve větší agregáty, které jsou poutané adhezními povrchovými silami (tzv. mezimolekulovými). V tomto případě vzniká hrubě disperzní systém, který je kineticky nestálý, pouze v případě kdy dochází k vyvločkování a následně k sedimentaci vloček [18].

Koagulace není jedinou technologií odstranění huminových látek z povrchové přírodní vody. Huminové látky mohou být z vody odstraněny také pomocí membránové filtrace, sorpčními procesy iontovou výměnou a v neposlední řadě také oxidačními a biochemickými procesy [19-22]. Účinnost odstranitelnosti huminových látek je závislá na velikosti, tvaru polaritě molekul přítomných huminových látek [21, 23]. Ve vodě s nízkou hodnotou pH tvoří huminové látky poměrně velké molekuly s nehomogenní strukturou a vyčnívajícími postranními skupinami, což umožňuje jejich poměrně snadnou separovatelnost. Naopak s rostoucí hodnotou pH přírodní vody a s rostoucí koncentrací huminových látek se velikost molekul zmenšuje. Molekuly se tím stávají kompaktnější, vzájemně se odpuzují a jsou z vody hůře odstranitelné [24].

Většina huminových látek se ve vodách vyskytuje vlivem vysoké molekulové hmotnosti a záporného povrchového náboje v koloidním stavu.

2.2.1 Disperzní soustavy

Disperzní soustava je systém, který se skládá nejméně ze dvou druhů hmoty, z nichž jedna je rozptýlena ve formě více nebo méně drobných částic [18]. Rozptýlený druh hmoty se nazývá disperzní podíl (dispersum) a spojitý druh, v němž je disperzní podíl rozptýlen, se označuje jako disperzní prostředí (dispersens) [18]. Autor, hovoří o disperzním podílu jako o složce disperzního systému, proto jej nazývá jako disperzní složku nebo disperzní fázi. Disperzní částice je poté vlastní částice disperzního podílu [18].

Disperzní soustavy, ve kterých jsou všechny částice stejně velké, se nazývají monodisperzní, soustavy s částicemi různé velikosti se nazývají polydisperzní. Podle velikosti disperzních částic je možné rozdělit disperzní soustavy do tří základních skupin:

- a) hrubé disperze
- b) koloidní disperze
- c) analytické disperze

Přechod mezi jednotlivými skupinami je plynulý. Stupeň disperzity plynule vzrůstá od hrubých disperzí, přes koloidní k analytickým disperzím. Mezi jednotlivými skupinami jsou libovolné hranice, tzv. dolní a horní hranice. Dolní hranice má obvykle rozměr 1 až 5 nm (10^{-9} m) a horní hranice je v rozmezí 0,2 až 0,5 μ m. V poslední době je také uváděn rozměr 1 μ m (10^{-6} m) pro horní hranici. V tab.č.1 jsou uvedeny vlastnosti disperzních soustav, které jsou dány stupněm disperzity [18].

Tab.1: Vlastnosti disperzních soustav dané stupněm disperzity [18]

Hrubé disperze	Koloidní disperze	Analytické disperze
Disperzní částice jsou viditelné v mikroskopu	Disperzní částice lze pozorovat jen v ultramikroskopu nebo v elektronovém mikroskopu	Disperzní částice nelze vidět ani v elektronovém mikroskopu
Zadržují se papírovým filtrem	Procházejí papírovým filtrem, ale jsou zadržovány membránami	Procházejí membránami
Jemnější suspenze vykonávají Brownův pohyb	Vykonávají intenzivní Brownův pohyb	Vykonávají velmi intenzivně tepelný pohyb
Nedifundují a nevyvolávají osmotický tlak	Difundují jen velmi pomalu a osmotický tlak je poměrně malý	Difundují rychle a osmotický tlak je velký
Jsou kineticky nestálé (jsou odolné proti působení tíhového pole Země)	Jsou poměrně kineticky stálé	Jsou kineticky velmi stálé

Existuje několik typů disperzních soustav, které jsou klasifikovány podle různých hledisek [25]. Je možné je rozdělit podle počtu fází na *homogenní* a *heterogenní systém*. V homogenním systému disperzní podíl i disperzní prostředí tvoří jednu fázi, kdežto v heterogenním systému dochází k vytvoření fázového rozhraní mezi disperzním podílem a prostředím. V tab. 2 je uvedeno další dělení heterogenních soustav podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí.

Tab.2: Dělení heterogenních systémů [25]

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Disperze	
		koloidní	hrubé
plynné	plynný	----	----
	kapalný	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	tuhý	aerosoly (dýmy)	prach, dýmy
kapalné	plynný	pěny	bubliny, pěny
	kapalný	emulze	emulze
	tuhý	lyosoly	suspenze
tuhé	plynný	tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	kapalný	tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	tuhý	tuhé soly	tuhé směsi, např.eutektika

Disperzní soustavy lze dělit také podle počtu molekul v částici disperzního podílu na systémy *molekulární* (analytické disperze a roztoky makromolekul) a *polymolekulární* (asociativní koloid, lyofobní soly a hrubé disperze). Další možné dělení disperzních soustav je založeno na tvaru částic na *globulárně disperzní* sizometrickými částicemi, *laminární disperzní* s anizometrickými částicemi, jejichž jeden rozměr je řádově menší než ostatní a *fibrilárně disperzní* s anizometrickými částicemi, jejichž jeden rozměr je řádově větší než ostatní. V neposlední řadě lze tyto soustavy rozdělit podle struktury disperzního podílu, a to na systémy s disperzním podílem ve formě částic nebo na systémy, u nichž částice disperzního podílu vytvářejí souvislou prostorovou síť, která prostupuje kapalnou disperzní prostředí (gely) [25].

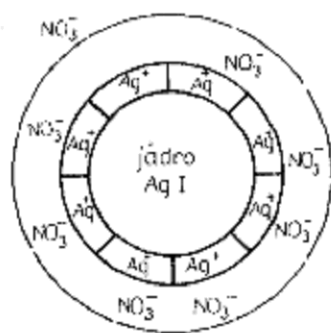
2.2.2 Hydrofobní koloidní disperze a jejich stabilita

Základní postup vzniku náboje částic ve vodě je popsán níže. Je však možné, že u některých částic dochází ke vzniku povrchového náboje např. schopností funkčních skupin reagovat s vodou a tím fungují jako akceptory nebo donory protonů. Jako příklad lze uvést hydratované oxidy nebo hlinitokřemičitany [24]. Podobný proces probíhá u organických látek. Tyto látky na svém povrchu nesou funkční skupiny, např. karboxy-, hydroxy-, fosfo-, amino-, sulfoskupiny aj., povrchový náboj získávají disociací těchto skupin. Funkční skupiny na povrchu částice mohou reagovat i s jinými látkami nevodíkového charakteru. Jako příklad lze uvést Ca^{2+} a HPO_4^{2-} ionty, které ochotně reagují s funkčními skupinami na povrchu oxidu křemičitého [24].

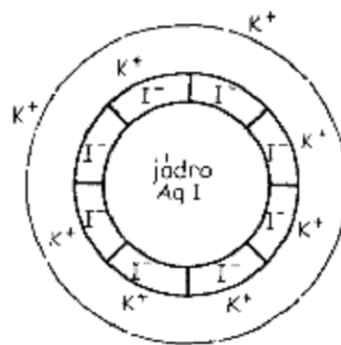
a) Stabilizace elektrickou dvojvrstvou

Základní příčinou stability částic hydrofobního charakteru je energetická bariéra, která vzniká v důsledku náboje povrchu částic a bývá označována jako elektrická dvojvrstva [24]. Jak taková elektrická dvojvrstva vzniká? V uvedené literatuře je vznik koloidní částice demonstrován na jodidu stříbrném, který vzniká při reakci dusičnanu stříbrného s jodidem draselným [18]. Jádrem koloidní částice je tvořeno mikrokristaly AgI. Na povrchu těchto mikrokristalů se seskupují ionty a vytvářejí kolem *vnitřní* iontovou vrstvu. V tomto případě jde o iontovou adsorpci, která se řídí pravidlem Panethovým-Fajansovým, podle něhož se na

povrchu iontové mřížky adsorbují ty ionty, které tvoří s opačně nabitým iontem mřížku málo rozpustnou nebo slabě ionizovanou sloučeninu [18]. Vnitřní iontová vrstva udílí koloidnímu jádru elektrický náboj, který může být podle podmínek vzniku kladný nebo záporný. V obou případech však vnitřní iontová vrstva přitahuje elektrostatickými silami i adsorpčními silami opačně nabitě ionty (protiionty), které vytvářejí *vnější* vrstvu. Vnější vrstva svým nábojem do určité míry neutralizuje náboj vnitřní vrstvy. Vzniká útvar, který je složen ze dvou vrstev opačně nabitých a nazývá se *elektrická dvojvrstva* [18].



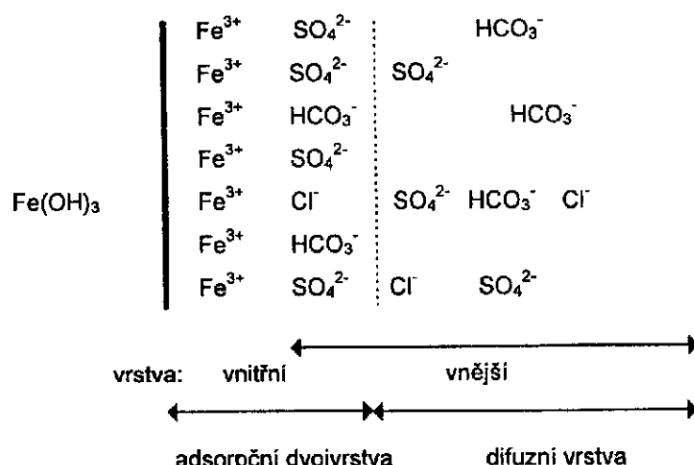
Obr.3: Schematické znázornění koloidní částice AgI, je-li v roztoku přebytek AgNO_3 [18]



Obr.4: Schematické znázornění koloidní částice AgI, je-li v roztoku přebytek KI [18]

Dalším způsobem jak se může povrch částice nabít, je *elektrostatická disociace* povrchové tuhé fáze. S tímto způsobem je možné se setkat např. u kyseliny křemičité. Při styku s vodou disociují křemičitanové skupiny a uvolňují se kationty. Tímto způsobem částice získává povrchový záporný náboj. Elektrostatickými a adsorpčními silami se vytváří opačně nabitá vnější vrstva a tak vzniká opět elektrická dvojvrstva [18].

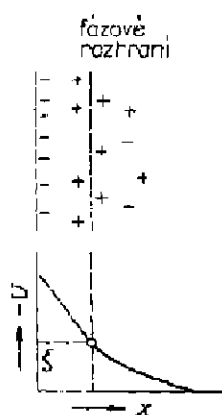
V jiné literatuře je vznik elektrické dvojvrstvy popsán při procesu *čiření*. V důsledku hydrolyzy dochází ke vzniku hydroxidů přidávaných chemikálií (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Takto vzniklé hydroxidy jsou příkladem hydrofobních koloidních disperzí (tzv. koloidních solí). Na povrchu koloidních částic hydroxidu železitého nebo hlinitého se sorbují Fe^{3+} , popř. Al^{3+} ionty a udělují těmto částicím kladný elektrický náboj, který brání jejich spojení (agregaci), jelikož stejně nabitě částice se odpuzují [26, 27]. Takto vzniklá vrstva je nazývána vrstvou vnitřní, jelikož přitahuje z roztoku částice elektrostatickými silami, které jsou nabitě opačnými náboji. Tyto opačně nabitě náboje tvoří vnější vrstvu. Na tvorbě vnější vrstvy se podílejí aniony, např. SO_4^{2-} , Cl^- a HCO_3^- . Ionty SO_4^{2-} se podílejí na tvorbě vrstvy více než Cl^- a HCO_3^- [27]. Útvar, který vzniká složením vnitřní a vnější vrstvy, které jsou navzájem opačně nabitě, se nazývá elektrická dvojvrstva (Helmholtzova) [27].



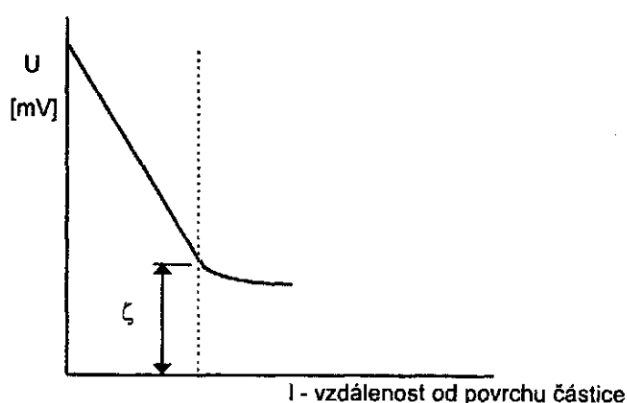
Obr.5: Elektrická dvojvrstva - schematické znázornění [27]

Ionty z vnitřní vrstvy i opačně nabitě ionty ulpívají na koloidní částici poměrně pevně a společně s ní se pohybují. Tvoří tzv. adsorpční vrstvu. Ionty z vnější vrstvy, které nejsou k částici tak pevně vázány se pohybují s kapalinou a tvoří tzv. difúzní vrstvu (obr.5). Mezi povrchem částice a roztokem vzniká elektrický potenciál (U). Podle uvedené literatury má tento elektrický potenciál téměř lineární a poměrně prudký pokles v adsorpční části. Kdežto v difúzní části je daný spád volnější a nelineární [27]. Elektrické náboje iontů vnitřní vrstvy nejsou plně kompenzovány opačně nabitými náboji iontů vrstvy vnější a na pohybovém rozhraní mezi adsorpční a difúzní vrstvou vzniká potenciální rozdíl, který je nazvaný potenciál zeta $-\zeta$ (obr.7) [27].

Potenciálem zeta je charakterizována elektrická dvojvrstva na rozhraní mezi dvěma fázemi mezi nimiž je tzv. pohybové rozhraní (obr.6). Toto rozhraní vykazuje určitý elektrokinetický potenciál a právě tento potenciál je nazýván *zeta potenciál*. Jeho hodnota se obvykle pohybuje v rozmezí od 50 do 100 mV. Při potenciálech nad 40 mV je koloidní částice stálá, pokud však dojde k jeho poklesu pod 30 mV nastává pomalá koagulace a při hodnotách kolem nuly dochází k rychlé koagulaci [27].



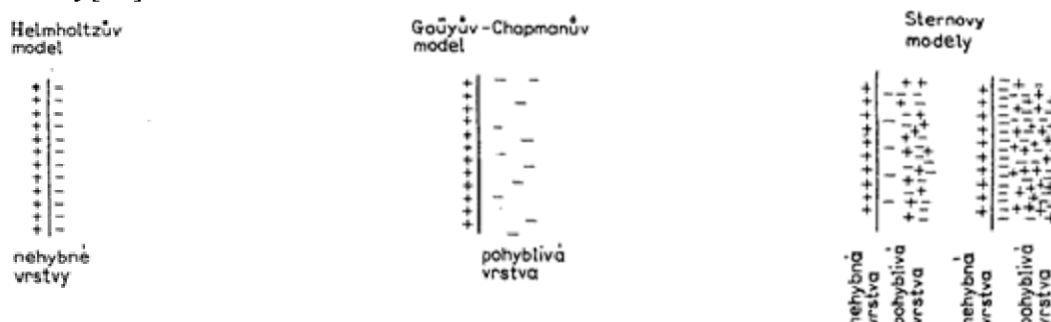
Obr.6. Schematické znázornění pohybového rozhraní a potenciálu zeta [18]



Obr.7. Elektrická dvojvrstva – potenciální spád elektrické dvojvrstvy [27]

Helmoltzova teorie vzniku elektrické dvojvrstvy není jedinou. V literatuře je uvedeno, že v současné době se velmi často za platnou teorii o struktuře elektrické dvojvrstvy používá Sternova teorie [24]. Tato teorie je založena na elektroneutralitě celého systému. Princip této

teorie spočívá v tom, že koloidní částice je tvořena tuhou fází, jejíž povrch nese nějaký (obvykle kladný náboj). Jde o vnější vrstvu pevné fáze koloidní částice, která tvoří vnitřní část elektrické dvojvrstvy. K této vrstvě jsou přitahovány opačně nabitě ionty, které tvoří vnější tzv. sekundární část elektrické dvojvrstvy. Vnější část elektrické dvojvrstvy je tedy tvořena dvěma částmi. Pokud se částice pohybuje, zůstává vnější část u tuhé fáze a nepohybuje se, zatímco druhá část je difúzní a pohybuje se. Ionty jsou vázány k vnitřní vrstvě adsorpčními silami. Sternova vrstva má hustotu náboje menší než vnitřní vrstva a náboj vnitřní vrstvy je tak Sternovou vrstvou kompenzován jen zčásti. Zbývající náboj působí na ionty roztoku elektrostatickými silami a tvoří difúzní (kompenzující) část vnější vrstvy. Vnitřní vrstva a Sternova část vnější vrstvy se pohybují jen mírně, tím dochází k pohybovému rozhraní mezi lnoucí Sternovou vrstvou a ostatní kapalinou. Toto rozhraní vykazuje elektrokinetický potenciál – ζ [24].



Obr. 8: Modely elektrických dvojvrstev [28]

Další teorií, kterou lze uvést a která platí pro koagulaci hydrofobních koloidů je tzv. DLVO (Derjagin, Landau, Verset, Oerbeek). Je založena na rovnováze mezi působením přitažlivých van der Walsových sil a odpuzivých sil, které jsou vyvolané elektrickým nábojem koloidních částic [29-31].

b) Stabilizace hydratačním obalem

Tato stabilizace nachází uplatnění především u hydrofilních koloidních disperzí, tedy koloidních roztoků. V tomto případě náboj vzniká především disociací charakteristických skupin, jako např. karboxy-, hydroxy-, fosfo-, amino-, sulfoskupin, v organické molekule a jejich rozložením podél řetězce molekuly. Přítomnost těchto skupin na povrchu organické látky způsobuje prostorovou orientaci dipólů molekul vody a vytváří kolem organické makromolekuly prostorově orientovaný hydratační obal. Díky tomuto obalu se makromolekuly navzájem odpuzují a samovolně se neslučují do větších celků [5]. Tyto koloidy (hydrofilní) mají v přirozených vodách stejné znaménko hydratačního obalu, proto je složitější je odstranit z vodního prostředí. Lze je odstranit v tom případě, pokud se podaří potlačit jejich stabilizující mechanismy [5].

c) Stérická stabilizace

Ke stérické stabilizaci může docházet při adsorpci hydrofilních koloidů na fázovém rozhraní mezi pevnou částicí a vodním prostředím, kdy adsorbované segmenty vytváří na pevném povrchu tzv. smyčky a řetězce, které jsou prostorově orientované do roztoku [29].

2.2.3 Destabilizace koloidních solů

Úvodem, k této části lze říci, že proces chemické úpravy vody byl poprvé použit již v roce 1881. V uvedené literatuře je chápán jako proces, při kterém dochází ke spojování malých částic do velkých agregátů [32], nebo jako proces, při kterém dochází ke spojování koloidních a malých částic do větších agregátů a současně k adsorpci rozpuštěných organických látek na takto vzniklé agregáty, čímž je umožněno jejich následné odstranění separačními procesy, jako např. sedimentace, flotace nebo filtrace [33].

Proces destabilizace je základním procesem určujícím účinnost procesu úpravy a stupeň destabilizace určuje dosažitelnou, popř. dosaženou účinnost odstranění příměsí [34]. Stupeň destabilizace je určen dávkou destabilizačního činidla. Vzhledem k tomu, že upravované vody obsahují směs příměsí, jsou částice po použití destabilizačního činidla destabilizovány do různého stupně a v systému se vedle zcela destabilizovaných částic vyskytují i částice částečně destabilizované a částice nedestabilizované. Tzn., že síly, kterými působí na sousední částice se odlišují [34].

Velikost adhezí síly F , kterou částice působí na částice ve svém okolí, je obecně vyjadřována vztahem [35]

$$F = \frac{Ar}{12d_{\min}^2} \quad (1)$$

kde A je van der Waalsova konstanta, r je poloměr kulové částice, d_{\min} je vzdálenost jejich středů. Tato síla je určena charakterem příměsí a stupněm jejich destabilizace a je v průběhu následných procesů prakticky neměnná [34].

a) Destabilizace pomocí solů nabitých opačným nábojem

Částice s opačným nábojem se přitahují, čímž dochází ke snižování stability systému a k agregaci těchto částic. Při tomto ději částice ztrácejí svůj náboj a shlukují se do větších celků. Proto přítomnost záporně nabitých koloidních částic, které jsou přítomné v povrchové vodě, přispívá ke koagulaci kladně nabitých hydroxidů $\text{Al}(\text{OH})_3$ příp. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Malý]. Účinnost tohoto děje je velmi závislá na hodnotě pH roztoku a také na použitém koagulantu. Pokud je použit železitý koagulant, nežádoucí látky budou separovatelné již při nižší hodnotě pH oproti hlinitému koagulantu.

b) Destabilizace pomocí hydrofilních koloidů

Hydrofilní koloidy jsou tvořeny polymerními makromolekulami, vláknitých příp. síťovitých struktur, které jsou obklopeny molekulami vody. Jejich koagulační působení na hydrofobní koloidní částice lze vysvětlit pomocí můstkové teorie (bridging theory) [27]. Tato teorie předpokládá vazbu mezi částicemi solu a molekulami polymeru. Aby molekula polymeru byla dostačujícím destabilizátorem, musí obsahovat chemické skupiny, které jsou schopné interakce s určitými místy povrchu částice solu. Při kontaktu se částice solu sorbují na molekuly polymeru a tím dochází k destabilizaci disperze a posléze k její koagulaci [27].

c) Destabilizace pomocí elektrolytů

Mechanismus tohoto způsobu destabilizace je čistě elektrostatický. Přídavek elektrolytů (rozpuštěných solí) snižuje absolutní hodnotu potenciálu zeta. Stav, při kterém $\zeta = 0$ se nazývá izoelektrický. Působení elektrolytů lze vysvětlit jako přechod iontů z difúzní vrstvy přes pohybové rozhraní do adsorpční vrstvy [27].

2.2.4 Koagulace

Výše je uvedeno, že koloidní disperze jsou stálější než hrubé disperze a mnohem nestálější než analytické disperze (pravé roztoky). Relativní nestálost koloidních disperzí se projevuje jejich schopností koagulovat. Koagulace je shlukování koloidně dispergovaných částic ve větší agregáty, poutané mezimolekulovými adhezními povrchovými silami. Agregací primárních částic vzniká hrubě disperzní systém, který je nestálý. Nejdříve dojde k vyvločkování a poté k sedimentaci agregátů [18]. V uvedené literatuře je uvedeno, že existují dvě stádia koagulace. Jedná se o koagulaci *skrytou*, kdy změny vlastností systému nejsou viditelné. Druhým stádiem je koagulace *zjevná*, kdy již agregace částic pokročila do té míry, že se projevuje viditelnými změnami vlastností systému, např. změnou barvy, zákalem, vyvločkováním nebo sedimentací [18]. Pokud v systému chceme vyvolat koagulaci koloidně disperzních částic, je nutné odstranit příčiny jejich stálosti. Příčinami mohou být faktory, které jsou uvedené v tab. 3 [18].

Tab.3: Faktory způsobující relativní stálost koloidních disperzí

Elektrický náboj	Nejdůležitější stabilizátor, který brání souhlasně nabitým částicím v adhezi. Kdyby nebylo tohoto náboje, pak by se částice, které vykonávají intenzivní Brownův pohyb, při setkání okamžitě spojovaly a tím by došlo k rychlé koagulaci. Přítomnost souhlasného náboje jim však nedovolí spojovat se ve větší agregáty.
Lyosféra	Je to tzv. vrstva disperzního prostředí poutaného adsorpcí k povrchu částice, kolem které se vytvoří ochranný obal. Je to hydratační vrstva, která se může vytvořit pouze u hydrofilních koloidů.
Ochranný koloid	Může a nemusí být přítomen. Pokud je přítomný adsorbuje se na povrchu micely solu, tím vytváří ochranný obal.

2.2.4.1 Koagulace solí elektrolyty

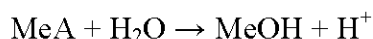
Pokud má nějaký elektrolyt vyvolat zjevnou koagulaci, je třeba, aby jeho koncentrace dosáhla určité minimální hodnoty, která se nazývá koagulační práh. Podprahová koncentrace elektrolytu působí často stabilizaci solu. V uvedené literatuře jsou uvedeny koagulační prahy některých elektrolytů při koagulaci solí hydroxidu hlinitého a hydroxidu železitého [18].

Autor uvádí mechanismus koagulace. Přidávkou elektrolytu se zvýší iontová síla disperzního prostředí. Ve vnější části elektrické dvojvrstvy může dojít k výměnné adsorpci mezi ionty dvojvrstvy a ionty přidaného elektrolytu stejného znaménka. V důsledku toho dojde ke stlačení vnější části elektrické dvojvrstvy, čímž se sníží náboj disperzní částice a poklesne absolutní hodnota potenciálu zeta. Poklesem elektrického náboje částic se značně zeslabují elektrostatické odpudivé síly. Při potenciálech 30 mV a nižších převládnu adhezní síly nad silami elektrostatickými a při srážkách částic, které jsou způsobeny Brownovým pohybem, dochází k jejich agregaci. Tento pochod je tím rychlejší, čím nižší je potenciál zeta. Nejrychleji koagulace probíhá v *izoelektrickém bodě*, tj. $\zeta = 0$ mV [18].

2.2.4.2 Použití koagulantů a jejich chemické reakce

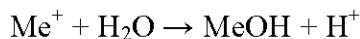
Ve vodárenské technologii se nejčastěji jako koagulant používá chlorid železitý (FeCl_3), síran hlinitý ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) nebo síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Po nadávkování těchto koagulantů do vody, probíhá hydrolyza hlinitých a železitých iontů. Hydrolyza je popsána následující obecnou rovnicí:

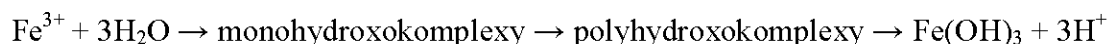


kde Me je kationt přidávané soli (Al, Fe), A je aniont přidávané soli (Al, Fe)

Iontový tvar rovnice:

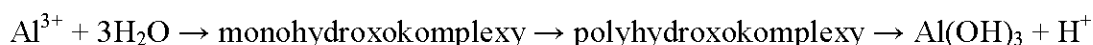


Hydrolyza železitých iontů probíhá podle následující rovnice:



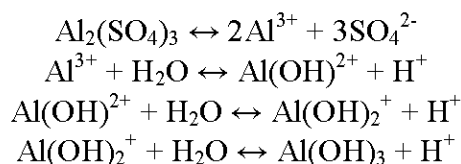
Při hydrolyze dochází k postupné tvorbě mononukleárních hydroxokomplexů. Jejich distribuce ve vodě je závislá na hodnotě pH. Mononukleární komplexy snadno kondenzují a polymerují za vzniku polynukleárních hydroxokomplexů. Nejjednodušším hydroxopolymerem je dimer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, který podléhá dalším polymeračním reakcím za vzniku např. $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ a dalších komplexů [36]. Postupně tak dochází ke vzniku hydroxopolymerů Fe^{III} až nakonec dochází k vysrážení hydratovaného oxidu železitého, který je v podstatě směsí různých polynukleárních hydroxokomplexů. Distribuce polyhydroxokomplexů je závislá nejen na hodnotě pH, ale i na poměru mezi přidanou koncentrací iontů OH^- a počáteční koncentrací železa. Obecně platí, že čím je tento poměr vyšší, tím spíše se tvoří polynukleární hydroxokomplexy. Tvorba polynukleárních kationtových komplexů se projevuje změnou barvy roztoku ze žluté do oranžové až hnědočervené, následně vzniká koloidní disperze, tedy dochází ke koagulaci a k tvorbě sraženiny hydratovaného oxidu železitého [12].

Hydrolyza hlinitých iontů probíhá obdobně jako u železitých iontů:

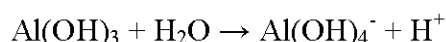


I v tomto případě dochází ke tvorbě monohydroxokomplexů, polyhydroxokomplexů a následně vzniká hydratovaný oxid hlinitý.

Průběh hydrolyzy lze předvést na síranu hlinitém



v alkalické oblasti hydrolyza probíhá až na hlinitan



Pro rovnovážné konstanty jednotlivých reakcí bude platit Guldberg-Waagův zákon

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} \quad K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]} \quad (2-3)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]} \quad K_4 = \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (4-5)$$

Pro rovnovážnou konstantu celkové hydrolýzy platí následující vztah

$$K_c = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \quad (6)$$

Všechny uvedené konstanty jsou závislé na teplotě a iontové síle. Se vzrůstající hodnotou iontové síly budou jednotlivé i celková rovnovážná konstanta hydrolýzy vzrůstat [24].

2.2.5 Kinetika koagulace

Koagulaci jako děj, kdy dochází ke shlukování částic do větších celků, lze rozdělit na dvě stádia. V prvním dochází k agregaci koloidních částic vlivem Brownova pohybu a nazývá se *perikinetická fáze koagulace*. V tomto případě jsou podmínky srážek mezi jednotlivými částicemi určeny pouze jejich tepelným pohybem. Žádný směr není preferován. Po první fázi následuje druhá, která je označována jako *ortokinetická fáze koagulace*, nebo-li *proudová koagulace*. V tomto případě systém koaguluje za takových podmínek, že se vedle tepelných srážek uplatňují také srážky ve stále stejném směru, které jsou vyvolané vnějším působením, např. tíhovým polem Země. V tomto případě dochází k nabalování menších částic na větší, čemuž je možné pomoci mírným mícháním [18].

Koagulační děje mohou probíhat různou rychlostí. Rychlost koagulace lze definovat jako úbytek primárních disperzních částic v objemové jednotce za jednotku času. Rychlost koagulace je prakticky nulová, je-li koncentrace koagulujícího elektrolytu menší, než odpovídá jeho koagulačnímu prahu. Po dosažení tohoto prahu, kdy potenciál zeta klesne asi na 30 mV, nabývá koagulační rychlost měřitelných hodnot [18]. Zvětšování koncentrace koagulujícího elektrolytu má za následek pokles potenciálu zeta a vzestup koagulační rychlosti. Klesne-li potenciál zeta na nulu, je dosaženo izoelektrického bodu a dalším zvyšováním koncentrace elektrolytu se rychlost koagulace nemění [18].

2.2.5.1 Perikinetická fáze koagulace

Na fázi destabilizace plynule navazuje fáze agregace. Předpokladem spojení částic je vzájemné setkání, které je umožněno jejich pohybem. Pokud nepřekročí průměr tvořených agregátů řádově velikost $d = 10^{-5}$ m, je četnost setkání určena tepelným – perikinetickým pohybem. Rychlost procesu je ovlivněna rychlostí difúze a počtem částic, spojení výhradně velikostí adhezních sil [34].

Perikinetická fáze agregace je považována za počáteční fázi agregace monodisperzních částic, při které se uplatňuje Brownův pohyb. Brownův pohyb je tepelný pohyb částic v kapalném nebo plynném médiu. Molekuly přítomných částic se vlivem tepelného pohybu neustále srážejí, přičemž směr a síla těchto srážek jsou náhodné, díky čemuž je i okamžitá poloha částice náhodná. Částice se pohybují nepřetržitě (neustále) a neuspořádaně (chaoticky).

Srážkou primárních částic vznikají částice sekundární, tzn. že mají dvojnásobnou hmotnost. Pokud dojde ke srážce primárních částic se sekundárními vznikají terciární, pokud dojde ke srážce dvou sekundárních částic vznikají kvarterní částice atd. V čase $t = 0$ jsou v systému přítomny jen částice primární v počtu N_0 . V čase t bude v systému přítomno N_1 primárních, N_2 sekundárních, N_3 terciálních až N_n n-násobných částic. Jejich počet je dán odvozenými Smoluchovského rovnicemi [18].

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n \quad (7)$$

$$N = \sum N_i = \frac{N_0}{1 + \beta t} \quad (8)$$

β je konstanta, pro kterou platí

$$\beta = 4\pi R_a D N_0 \quad (9)$$

kde N_0 je počet částic v čase $t = 0$, D difúzní koeficient, R_a akční poloměr a π Ludolfovo číslo

Difúzní koeficient je dán Einsteinovou rovnicí

$$D = \frac{1}{6\pi\eta r} \cdot \frac{RT}{N_A} \quad (10)$$

kde R je plynová konstanta, T termodynamická teplota, N_A Avogadrova konstanta, η dynamická viskozita a r poloměr částice

Rovnice (4) je teoreticky odvozena pro kulovité částice a je z ní patrné, že při konstantní teplotě a viskozitě je difúzní koeficient nepřímo úměrný poloměru částic r . Rychlost poklesu částic v systému lze vyjádřit pomocí rovnice

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi D R_a N_0 \quad (11)$$

Všechny rovnice, které jsou uvedeny výše platí pro teoretický systém, ve kterém vedou všechny srážky k agregaci. Pro reálné systémy je uváděna tato rovnice

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi \varepsilon_a D R_a N_0 \quad (12)$$

kde ε_a je koeficient, který vyjadřuje poměr srážek, které vedly k agregaci, tedy k celkovému počtu setkání částic [36-opra].

2.2.5.2 Ortokinetická fáze koagulace

Principem ortokinetické fáze koagulace je, že primární destabilizované částice se postupně shlukují v agregáty, u kterých se již vzhledem k jejich velikosti neuplatňuje Brownův pohyb. Na průběhu ortokinetické fáze se podílejí jiné transportní mechanismy. Mezi tyto mechanismy jsou řazeny především pohyb kapaliny a tíhová síla. Jako hranice mezi perikinetickou a ortokinetickou agregací je uváděn průměr částic 10^{-6} m [24]. Pokud systém obsahuje částice o průměru menší než 10^{-6} , tyto částice podléhají perikinetickému pohybu. Pokud systém obsahuje částice větší, na ně mají vliv jiné transportní mechanismy a vykazují pohyb ortokinetický.

Podle povahy transportního děje lze ortokinetickou agregaci rozdělit na vertikální a horizontální.

a) Vertikální ortokinetická koagulace

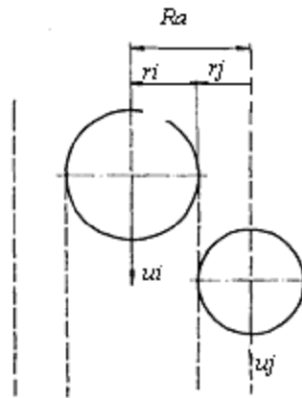
V průběhu perikinetické koagulace se tvoří stále větší částice tuhé fáze (viz. popsáno výše). S rostoucí velikostí částice se stále méně uplatňuje tepelný pohyb, tzn. nárazy molekul disperzního prostředí se začínají rušit. Naopak stále více se uplatňuje vliv tíhového pole Země, tzn. dochází k usazování. Během sedimentace částic je koagulace urychlována setkáváním částic s různou usazovací rychlostí [18].

Velikost částic při vertikální ortokinetické koagulaci je ovlivněna především velikostí adhezních sil, které mezi částicemi působí. Protože se částice spojují při náhodných kontaktech, je velikost agregátů ovlivněna hydrodynamickými faktory, které působí v agregujícím systému ve velmi omezené míře [34].

Při vertikální ortokinetické agregaci je pohyb částic vyvolán tíhovou silou, která působí na částice [24]. V tomto systému platí, že dvě částice různých rozměrů mají i různou sedimentační rychlost. Platí, že větší částice sedimentují rychleji a dohánějí částice menší s nižší sedimentační rychlostí, což při vzájemném kontaktu (v efektivním poloměru $R_a = r_i + r_j$) umožňuje agregaci do větších celků. Prostor sedimentující větší částice (může dojít k agregaci) je v podstatě válec, jehož podstava je dána rozdílem efektivního poloměru R_a a poloměru větší částice a výškou úměrnou rozdílu sedimentačních rychlostí obou částic

$$b = \pi(R_a^2 - r_i^2) \cdot (u_i - u_j) \quad (13)$$

kde b je efektivní objem velké částice, R_a efektivní poloměr velké částice, r_i poloměr velké částice i , r_j poloměr malé částice j , u_i sedimentační rychlost velké částice i a u_j sedimentační rychlost menší částice j [18, 24]



Obr.9: Schematické znázornění vertikální ortokinetické koagulace [18]

Pokud za sedimentační rychlosti je dosazena rychlost dána Stokesovým zákonem a je získán výraz

$$b = \left(\frac{2\pi}{9} \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} \right) \cdot \left[2 \left(\frac{r_j}{r_i} \right) + \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^2 - 2 \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^3 - \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^4 \right] r_i^4 \quad (14)$$

kde b je efektivní objem velké částice (účinný prostor agregace částic i a j), ρ_s hustota tuhé fáze, ρ_f hustota kapalné fáze, η dynamická viskozita, g tíhové zrychlení, r_i poloměr větší částice i a r_j poloměr menší částice j

Rovnice uvedena výše (13) vyjadřuje velikost prostoru, ve kterém může dojít k agregaci dvou částic různé velikosti. Pokud mají obě částice stejnou velikost a tím pádem i stejnou rychlost, nemůže dojít k jejich vzájemnému kontaktu vlivem tíhového pole země. Z tohoto důvodu nedojde ani ke vzájemné agregaci. Účinný prostor b se v tomto případě rovná nule [24].

Počet částic zbylých ve vodě po určité době sedimentace t_s vyjadřuje tento vztah

$$n_t = n_0 e^{-Nbt_s} \quad (15)$$

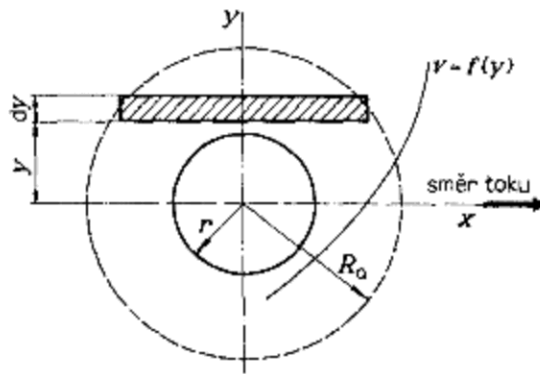
kde n_t je počet zbylých malých částic po čase t_s , n_0 celkový počáteční počet malých částic, N počáteční počet velkých částic a t_s doba sedimentace.

b) Horizontální ortokinetická koagulace

Druhým typem ortokinetické koagulace je horizontální ortokinetická koagulace, která je ve vodárenské praxi dominující agregační mechanismus. Jedná se tedy o horizontální pohyb kapaliny. Při odvozování základních vztahů, které popisují horizontální ortokinetickou koagulaci je vycházeno s předpokladu, že částice se pohybují po drahách, které jsou od sebe vzdáleny o délku y . Délka y řádově odpovídá velikosti částic. Proudění v tomto případě je laminární a gradient rychlosti je konstantní [24]. Rychlost proudění, tedy rychlost pohybu částic, je úměrná vzdálenosti proudnice od stěny

$$v_x(\Delta y) = \frac{dv}{dy} \Delta y = G \Delta y \quad (16)$$

kde G je gradient rychlosti ($G = \frac{dv}{dy}$)



Obr.10: Schematické znázornění horizontální ortokinetické koagulace [18]

Ke kontaktu částic dochází tehdy, dojde-li ke vzájemnému protnutí oblasti efektivního poloměru, který je definován jako součet poloměrů obou částic $R_a = r_i + r_j$. Počet srážek jedné částice s jinými částicemi v jednotkovém časovém intervalu je roven počtu částic v dosahu koule o poloměru R_a , opsané uvažované částicí [18]. Podle této úvahy byl odvozen vztah pro počet srážek částic

$$b_{i,j} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j G \quad (17)$$

Rychlost poklesu částic v systému je vyjádřena vztahem

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j G \quad (18)$$

Do rovnice musí být řazen i koeficient účinnosti agregace ε_a , jelikož ne všechny srážky vedou k agregaci. Koeficient účinnosti ε_a udává poměr celkového počtu střetnutí částic k počtu střetnutí vedoucích k agregaci [36].

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j \varepsilon_a G \quad (19)$$

Dalším parametrem, který ovlivňuje proces agregace je koncentrace částic přítomných v systému. V systémech s vysokou koncentrací je pravděpodobnost setkání částic vysoká a tím pádem je vysoká i rychlost a účinnost agregace. Pokud ale máme systémy s nízkým počtem částic v daném objemu je rychlost i účinnost agregace nižší. V průběhu agregace počet částic klesá, proto klesá i rychlost a účinnost agregace [18, 24].

Na průběh agregace má velký vliv intenzita pohybu (míchání) kapaliny. Intenzita míchání je hodnocena velikostí gradientu rychlosti G , který je definován jako rychlostní spád mezi dvěma sousedními vrstvami proudící kapaliny. Částice, které jsou v kapalině obsaženy, se s kapalinou pohybují a v důsledku rozdílů v rychlosti mezi sousedními vrstvami dochází k jejich vzájemným kolizím [37]. Čím je intenzita míchání kapaliny větší, tím jsou srážky (kolize) částic četnější a je i větší pravděpodobnost vzniku agregátů. Pravděpodobnost kolizí dvou částic i a j v závislosti na gradientu rychlosti popisuje rovnice odvozená Swiftem a Friedlanderem ve tvaru [24]

$$b_{i,j} = k \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{4}{3} G \left(V_i^{\frac{1}{3}} + V_j^{\frac{1}{3}} \right) nV_i nV_j dV_i dV_j \quad (20)$$

kde V je objem částic, G gradient rychlosti a k konstanta zahrnující vliv chemických faktorů. Předpokladem vzájemného spojení částic v okamžiku setkání je působení adhezních sil mezi kolidujícími částicemi. Velikost těchto sil je jednoznačně určena chemickými faktory: souhrnně chemickým složením, v případě anorganických částic rozložením náboje na povrchu, jeho znaménkem a velikostí, v případě organických částic velikostí molekul, typem funkčních skupin a jejich rozložením po molekule a prostorovým uspořádáním molekuly [37]. Jak již bylo výše řečeno, intenzita pohybu kapaliny je v kinetických rovnicích vyjádřena gradientem rychlosti G . Obecně je však gradient rychlosti definován rovnicí

$$G = \frac{dv}{dy} = \frac{[m \cdot s^{-1}]}{[m]} = [s^{-1}] \quad (21)$$

V této rovnici je vyjádřena především jednotka gradientu rychlosti $[s^{-1}]$. Tímto vztahem je gradient rychlosti obecně definován pro laminární a turbulentní proudění. Při odvozování vztahu pro výpočet gradientu rychlosti pro reálná míchací zařízení je vycházeno ze zjednodušených podmínek laminárního proudění a velikost středního gradientu rychlosti je definován jako

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{P}{V\eta}} \quad (22)$$

kde P je příkon míchadla, V je objem kapaliny (vody), η dynamická viskozita a G gradient rychlosti [24].

2.2.5.3 Průběh agregace a vliv míchání na charakter vznikajících agregátů

Agregace částic nastává v případě, kdy dojde k vytvoření rovnováhy mezi elektrostatickými (tečnými) a přitažlivými (tzv. adhezními silami van der Waalsova typu) silami. Elektrostatické síly způsobují odpuzování dvou shodně nabitých částic. Poměr těchto sil určuje nejen průběh agregace, ale také velikost a strukturu vzniklých agregátů. Společně s těmito parametry určuje odstranitelnost agregátů ze systému [24]. Pokud se setkají částice, které na sebe vzájemně působí velkou adhezní silou a tečné síly jsou malé, tyto částice se spojí v místě prvního dotyku a vzniká agregát, který je rozměrný a s neuspořádanou strukturou. Pokud se však setkají částice jejichž vzájemná adhezní síla je malá a tečné síly v tomto okamžiku jsou velké (ale menší než kritické), částice se při spojování posouvají po

sobě do té doby, dokud nezaujmou energeticky nejstabilnější polohu. Vzniklý agregát je charakterizován malým objemem a vyšší hustotou. Stejný nebo velmi podobný agregát svoji strukturou vzniká také v případě, jsou-li adhezní i tečné síly velké, neboť velké tečné síly zeslabují účinek velkých adhezních sil. Mezi velikostí agregátu definovaného relativním objemem $V_{rel.}$, velikostí tečné síly určené gradientem rychlosti G a velikostí adhezní síly určené hodnotou koeficientu k je předpokládána platnost vztahu

$$V_{rel} = \frac{kK_{vdW}}{G} \quad (23)$$

kde K_{vdW} je van der Waalsova konstanta a k konstanta popisující vliv chemických faktorů [24]

Konstanta k zahrnuje souborné působení chemických faktorů, mezi něž patří chemické složení částic, rozložení náboje na povrchu v případě anorganických částic, jeho znaménko a velikost v případě organických částic, velikost molekul, typ funkčních skupin a jejich rozložení v molekule a prostorové uspořádání. V případě společného působení základních a pomocných koagulačních činidel makromolekulárního typu se čistě fyzikální charakter adhezních sil mění na fyzikálně-chemický v závislosti na typu použitého pomocného koagulantu [24]. Z rovnice (17) vyplývá, že zásadní vliv na morfologii agregátu má velikost tečných sil, která je dána velikostí aplikovaného gradientu rychlosti G , který charakterizuje intenzitu pohybu kapaliny (míchání).

Destabilizované částice, které se vyskytují v kapalném systému (ve vodě) mohou vzájemně agregovat tehdy, pokud mezi nimi dojde ke vzájemnému kontaktu [24]. Jak bylo výše řečeno, pohyb kapaliny se v praxi uskutečňuje mícháním. Podle uvedeného autora měla pro výzkum podmínek míchání v jeho prvopočátcích zásadní vliv formulace Campa a Steina středního gradientu rychlosti. Z této formulace bylo později definováno tzv. Campovo číslo

$$C_a = \overline{G} \cdot t \quad (24)$$

Zavedení tohoto bezrozměrného kritéria vychází z představy, že určitý gradient rychlosti lze nahradit i jiným, který má patřičně dlouhou dobu působení.

Zásadním problémem při modelování kinetiky tvorby agregátů bývá především stanovení koeficientů četnosti kolizí a agregační účinnosti, které se mění v závislosti na charakteru agregátů a typu transportního mechanismu mezi částicemi [24].

Široká řada studií, které se zabývají vlivem intenzity míchání prokázala, že s rostoucí intenzitou míchání dochází ke snižování velikosti agregátů. Důležitým kritériem je velikost kritického gradientu rychlosti $G_{krit.}$, který je odvozen Benzem a vyjadřuje rovnováhu mezi velikostí tečné a adhezní síly [24]. Tečnou sílu F_t a adhezní sílu F_W lze vyjádřit pomocí vztahů

$$F_t = 2\pi\beta\eta Gr^2 \sin(2\gamma) \quad (25)$$

$$F_W = \frac{K_{vdW}r}{12d_{min}^2} \quad (26)$$

kde π je Ludolfovo číslo, β konstanta ($\beta = 2,17$), η dynamická viskozita, G gradient rychlosti, γ úhel mezi směrem působení tečné síly a rovinou kolmou na směr pohybu kapaliny, K_{vdW} van der Waalsova konstanta a d_{min} minimální průměr částice.

Kritický gradient rychlosti je možné odvodit za podmínek, kdy $\gamma = 45^\circ$, porovnáním obou působících sil $F_t = F_W$

$$G_{krit.} = \frac{K_{vdW}}{24\pi\beta\eta rd_{min}^2} \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{K_{vdW}}{rd_{min}^2} \quad (27)$$

V prostředí laminárního proudění je na agregáty z kapaliny přenášeno prosté tečné napětí τ . Pokud jsou agregáty brány jako kulové částice, je možné toto tečné napětí vyjádřit pomocí vztahu

$$\tau = \frac{5}{2} \eta G \quad (28)$$

a odtud pak lze získat výraz pro kritické tečné napětí

$$\tau_{krit.} = \frac{5}{2} \eta G_{krit.} \quad (29)$$

Pokud dojde k překročení kritického tečného napětí vlivem působení gradientu rychlosti, dojde k rozbití již vytvořených vloček. Hodnota kritického tečného napětí je závislá na kvalitě suspenze, tedy na charakteru daných příměsí (destabilizačních činidel).

Snahou mnoha autorů bylo stanovit maximální nebo průměrnou velikost agregátů v rovnovážném stavu, která by byla funkcí gradientu rychlosti a vypovídala by o pevnosti agregátů [24]. Pro tento účel byl Francoisem navržen vztah

$$d_{max/av.} = C' \cdot G^{-y} \quad (30)$$

kde C' je konstanta, která odpovídá pevnosti agregátů, y je exponent směrnice lineárního vztahu, který definuje rozbití agregátů při zvýšení gradientu rychlosti

Při studiu vlivu míchání na průběh agregace bylo zjištěno, že se při růstu agregátů mění jejich hustota diskontinuálně. Touto otázkou se zabývalo mnoho autorů. Například Langwankar a Gemmel [38] při experimentech s kaolinovou suspenzí a chloridem železitým (destabilizační činidlo) pozorovaly oblast diskontinuity ve vývoji hustoty v závislosti na velikosti vločky při velikostech agregátů od 1,1 – 1,3 mm. Na základě těchto poznatků byly vyvozeny takové závěry o existenci vícevrstvé struktury agregátů. Podle těchto studií primární částice při agregaci vytvářejí drobné vločkovité útvary tzv. flocculi s vysokou hustotou. Tyto útvary se dále shlukují do vloček a slabě vázaných vločkovitých agregátů. Jejich model předpokládá, že částice na každé úrovni organizační struktury vločkovitého agregátu jsou vázány elastickými vazbami s odlišnou pevností. Na základě rozboru mechanismu procesu agregace a porovnáním některých fyzikálních a technologických vlastností bylo zjištěno, že v tomto agregujícím systému jsou rozlišitelné čtyři velikostní kategorie částic (viz. Tab.5)[24].

Tab.4: Velikostní kategorie částic v agregujícím systému

Typ částice	Charakteristika	Velikost	Struktura
neagregované	Jednotlivé nestabilizované, částečně destabilizované, neagregované částice příměsí, částice destabilizačního činidla	$d < 10^{-6} \text{ m}$	
primární	Částice tvořené agregací destabilizovaných částic, méně či více kineticky nestabilní, svou velikostí leží na hranici oddělující působnost peri- a ortokinetického pohybu	$10^{-6} < d < 10^{-4} \text{ m}$	Relativně kompaktní a hustota těchto částic se nepříliš liší od hustoty částic příměsí
mikročástice	Částice vznikající agregací primárních částic, pohybují se ortokinetickým pohybem, kineticky nestálé	$10^{-4} < d < 10^{-3} \text{ m}$	Volnější oproti primárním částicím (hustota je podstatně nižší)
makročástice	Vznik agregací mikročástic, kineticky nestálé, přítomnost se projevuje zákalem	Omezena průměrem $d > 10^{-3} \text{ m}$	Volná, neuspořádaná, hustota se blíží hustotě prostředí

V praxi bylo sledováno kromě vlivu podmínek míchání na morfologické a fyzikální vlastnosti agregátů, mezi něž patří velikost, hustota, pevnost, struktura, a také sledována doba působení míchání [24]. Podle některých autorů a jejich studií bylo zjištěno, že oba faktory (intenzita a doba míchání) ovlivňují velikost i strukturu tvořených agregátů. Po zahájení míchání dochází nejdříve při vzájemném střetávání a spojování částic k nárůstu velikosti agregátů. V agregujícím systému mohou v závislosti na gradientu rychlosti postupně vznikat objemné agregáty s otevřenou porézní strukturou. Po určité době míchání se růst agregátů zastaví a tyto agregáty buďto setrvávají ve své původní maximální velikosti nebo jejich velikost klesá do doby, kdy se zastaví v určitém rovnovážném stavu. V tomto stavu mají agregáty menší, kompaktnější strukturu. V průběhu agregace ke změnám velikosti a struktury může kromě spojování částic a rozbíjení agregátů docházet vlivem jejich restrukturalizace. Při tomto ději dochází k zeslabování vnitřních vazeb v důsledku působení tečných sil na agregát [46].

V současné době byl prováděn výzkum vlivu intenzity a doby míchání na vlastnosti vločkovitých agregátů při úpravě surové přírodní vody. Výsledky z tohoto sledování byly možné použít ve vodárenské praxi. Někteří autoři však sledovali a hodnotili vliv intenzity a doby míchání na velikostní a morfologickou strukturu vločkovitých agregátů. Z jejich výsledků vyplynulo, že při nízkých intenzitách míchání nevznikají agregáty vhodných vlastností především pro jejich separaci. Nízká intenzita míchání je považována za fázi pomalého míchání za podmínek $G = 20 - 40 \text{ s}^{-1}$ s dobou působení $t = 15 - 30 \text{ min}$ [24].

Kromě intenzity a doby míchání je velmi významnou charakteristikou z hlediska vlastností tvořených agregátů, také rozložení rychlostního pole v míchaném objemu [34, 39, 40].

Ve vodárenských provozech je míchání zajištěno horizontálními a vertikálními míchadly, kanály, přepady, normými stěnami atd. Tato zařízení však neumožňují rovnoměrné rozložení rychlostního pole. Důsledkem je vznik různorodých agregátů, které jsou poté těžko odstranitelné [40].

2.2.6 Separace vzniklých agregátů

Odstranitelnost agregátů jednotlivými separačními procesy závisí na jejich charakteru. Technologická praxe ukazuje, že v souvislosti s velikostí agregátů existují různé optimální metody separace. Nedestabilizované částice jsou běžnými metodami neseparovatelné. Částice, které agregují ihned po destabilizaci jsou separovatelné filtrací pomocí filtrů s pevnou filtrační vrstvou, či přímou separací ve fluidní vrstvě zrnitého materiálu. Částice agregované do vyšších vývojových stádií jsou separovatelné pomocí filtrace pevnou filtrační vrstvou, rovinnými filtry nebo filtrací ve vznášené vrstvě suspenze. Další možností separace pro tento typ částic je usazování v gravitačním či odstředivém poli a flotací. Pro separaci jakoukoliv metodou, jsou vždy vhodné agregáty s co nejvyšší hustotou a kompaktní strukturou [24].

a) Filtrace

Filtrace je základním procesem separace agregátů a závěrečným technologickým článkem při úpravě vody, který následuje buď jako druhý stupeň (za sedimentací nebo za čěněním) anebo při jednostupňové separaci za rychlým nebo pomalým mícháním [17]. Nejznámější a v současné i dřívější době velmi často používanou metodou filtrace je filtrace na pískových filtrech. Je posledním článkem technologického procesu a rozhoduje o výsledné kvalitě upravované vody [24]. Jedná se o složitý fyzikálně-chemický proces, který je ovlivněn mnoha parametry. Průběh filtračního cyklu je závislý na vlastnostech filtrační náplně, především průměr a hustota zrn, zrnitost, mezerovitost či výška filtrační náplně. Dále je závislá na vlastnostech upravované vody, především na viskozitě, koncentraci nebo hustotě suspenze [17, 24].

Za zachycování suspenze ve filtrační fázi jsou zodpovědné slabé adhezní síly, např. van der Waalsovy. Další vliv na zachycení suspenze mají také nábojové poměry zrn a částic. Přiblížení částic k povrchu zrn umožňují transportní mechanismy, např. difúze, setrvačnost, sedimentace a hydrodynamické síly [24]. Podrobná charakteristika filtrační fáze je uvedena v literatuře [41].

b) Sedimentace

Sedimentace je jedním ze základních stupňů při úpravě pitných vod, která zpravidla následuje po koagulaci a flokulaci. Je to stupeň úpravy, kde se může odstranit velké množství suspendovaných pevných látek a destabilizovaných koloidů [24]. Sedimentující částice mohou mít různý tvar. Pokud nemají kulovitý mohou se při sedimentaci vzájemně ovlivňovat. Proto je v technologii úpravy vody separace sedimentací provozována v různých typech průtočných usazovacích nádrží, které slouží především k odstranění velkých agregátů, zejména mikročástic [24]. Pokud však je předpokládáno že, suspendované částice mají kulovitý tvar, je možné popsat jejich sedimentační rychlost pomocí Stokesova zákona. Sedimentace kulovitých částic je závislá na měrné hmotnosti, rozměru a tvaru částice a odporu kapaliny proti klesání částice. Rychlost sedimentace lze vyjádřit pomocí uvedeného vztahu [41]

$$u = \frac{2(\rho_S - \rho_F)}{9\eta} d_P^2 g \quad (31)$$

kde u je sedimentační rychlost, ρ_S hustota částic, ρ_F hustota vody, d_P poloměr částice, g gravitační konstanta, η dynamická viskozita vody

c) Separace suspenze fluidní vrstvou zrnitého materiálu

V průběhu vznášení zrnitého materiálu dochází k zachycování příměsí na povrchu zrn, přičemž se vlastnosti jednotlivých zrn mění. Dochází především ke změně průměru zrn a tedy i ke změně jejich objemu a povrchu. Změny vlastností částic v důsledku obalování mají za následek změny charakteristik fluidní vrstvy jako celku. To znamená, že se mění poměr vrstvy, výška fluidní vrstvy, hmotnost vrstvy a její hydraulický odpor [24].

d) Flotace

Technologie flotace rozpuštěným vzduchem je osvědčená separační technologie pro úpravu vody s vyšším obsahem huminových látek, ropných látek, řas apod. [42, 43]. Principem této technologie je sycení upravované vody vzduchem za zvýšeného tlaku. Separace nežádoucích látek probíhá při prudkém snížení tlaku, kde se z vody následně uvolňují mikrobublínky vzduchu. Tyto mikrobublínky se spojují se vzniklými agregáty znečišťujících příměsí a vynášejí je na povrch kapaliny. Výhodou tohoto procesu v porovnání s klasickými separačními procesy je především vznik zahuštěného kalu, který je pravidelně stírán a odváděn do odpadu [24, 43].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Metodika práce

3.1.1 Přístroje a zařízení

- pH metr inoLab, Level 2
- konduktometr Hi 8733, HANNA instruments, Portugalsko
- centrifuga T 62 MLW elektronick; úhlový rotor 6x100ml s možností volby otáček, bývalá NDR
- spektrometr Helios Gamma Herno, Spectronics, Velká Británie

3.1.2 Chemikálie pro chemickou analýzu

- Stanovení $\text{KNK}_{4,5}$: $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl (Lachema a.s., Neratovice); směsný indikátor
- Koagulační stanovení: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5% roztok,); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (5% roztok,)
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 1:1 HCl (35-38%, Merci s. r.o., Brno); H_2O_2 (30%, Lachema a.s., Neratovice); KSCN (20%, Lach-Ner s.r.o., Neratovice)
- Standardní roztok pro stanovení zbytkového Fe: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Lachema a.s., Neratovice);
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: směsné činidlo: HNO_3 (min.65%, Merci s.r.o., Brno), kyselina askorbová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 1, 10-fenantrolin ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Lach-Ner s.r.o., Neratovice), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Onex, Rožnov pod Radhoštěm), kalibrační roztok Al (10mg.l⁻¹); pyrokatecholová violet' [$(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S})_3, 3', 4'$ -trihydroxyfuchsin-2''-sulfonové kyseliny] (Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Německo); hexamethyltetraamin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (Lach-Ner s.r.o., Neratovice)

3.1.3 Příprava modelové vody

Modelová voda, která byla použita pro experimentální část, byla připravena ředěním z huminového koncentrátu, vodovodní a destilované vody v poměru 1:2:4,8 na 1 l modelové vody. Přídavkem kyseliny chlorovodíkové (0,044 ml na 1 l modelové vody) byla upravena hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ na $0,45 \text{ mmol.l}^{-1}$. Huminový koncentrát byl odebírán z odtoku rašeliniště u obce Radostín nad Oslavou v kraji Vysočina v ČR.

Tab.5: Sledované parametry jednotlivých složek modelové surové vody

	A_{254}	A_{387}	pH	t (°C)	χ [mS/m]	$\text{KNK}_{4,5}$	CHSK_{Mn}
Huminový koncentrát	0,440	1,425	5,13	22,4	1,9	0,65	0,16
Vodovodní voda	0,114	0,022	7,50	22,4	2,1	4,03	0,52
Destilovaná voda	0,002	0,006	6,46	22,4	-	0,15	3,57

kde χ je vodivost vody, $\text{KNK}_{4,5}$ je kyselinová neutralizační konstanta, $A_{254,387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

3.1.4 Příprava koagulačních roztoků

Síran železitý

Tento koagulační roztok (5%) byl připraven z pevného $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Na 500 ml tohoto roztoku bylo použito 25 g pevného $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Síran hlinitý

Byl opět připraven 5% koagulační roztok z pevného $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Na přípravu 500 ml tohoto roztoku bylo použito 25 g pevného $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

3.1.5 Centrifugační test

Laboratorní koagulační zkoušky byly prováděny v šesti odměrných válcích o objemu 250 ml. Tyto zkoušky a jejich výsledky vedou k objasnění základních mechanismů úpravy povrchových vod s obsahem huminových látek. Vzorky modelové vody byly zpracované následujícím postupem [44]. Do odměrných válců byl v odstupňovaných dávkách nadávkován koagulant. Po nadávkování koagulantu se v co nejkratším čase (aby agregace mohla u všech vzorků probíhat ve stejném čase) nadávkovala modelová voda pomocí velkoobjemové stříkačky Janett do objemu 250 ml. Poté následovala agregační fáze na vytvoření agregátů Brownovým pohybem. Čas, ve kterém probíhala agregace byl 10 a 40 minut. Po uplynutí této doby se do centrifugačních kyvet odebralo 50 ml vzorku, které se vložily do centrifugy na proměnnou dobu při proměnných otáčkách. Centrifugační test byl sledován pro časy 1 až 6 min při 4500 a 5000 ot./min. Po odstředění bylo z centrifugačních kyvet odebráno cca 25 ml vzorku injekční stříkačkou do předem připravených zkumavek. U takto připravených vzorku byla proměřena absorbance při 254 a 387 nm a absorbance (500, popř. 580 nm) zbytkového koagulantu pro zjištění jejich koncentrace.

3.1.6 Stanovení zbytkového koagulantu

Pokud byly při úpravě modelové vody použity hlinité a železité koagulanty, je nutné stanovit jejich zbytkovou koncentraci v upravené vodě.

Zbytková koncentrace železitých iontů byla stanovena spektrofotometricky rhodanidovou metodou při vlnové délce 500 nm, která je uvedena v [45]. Princip tohoto stanovení spočívá v oxidaci železa na Fe^{3+} a následné reakci v kyselém prostředí s thiokyanatanem draselným (20% roztok) za vzniku červeného zbarvení [45].

Zbytková koncentrace hliníku byla stanovena také spektrofotometricky metodou s pyrokatecholovou violetí. Tento postup je uveden opět v [45]. Princip této metody spočívá v reakci hlinitých iontů s pyrokatecholovou violetí za vzniku modrého zbarvení. Intenzita vzniklého zbarvení se stanovuje spektrofotometricky při vlnové délce 580 nm v časovém intervalu 15 až 60 minut [45].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V experimentální části této diplomové práce je uvedeno vyhodnocení řady laboratorních testů, které byly vyhodnoceny pomocí spektrofotometrické metody a stanovení zbytkové koncentrace přidávaných koagulantů (hliník, železo). Naměřené hodnoty jsou zpracovány jak tabelově, tak i graficky. Byly naměřeny výsledky s různými dávkami koagulantů, s různou délkou doby centrifugace a při různých otáčkách. Pro veškeré měření byla použita stejná voda o stejné nebo velmi podobné koncentraci huminových látek.

Optimální dávka koagulantu byla určována pomocí spektroskopie v UV/Vis oblasti záření. Stejný princip byl použit pro zjišťování zbytkové koncentrace koagulantu. Koncentrace zbytkového koagulantu, byly vypočítány pomocí kalibračních křivek, které jsou uvedené v příloze 1 a 2.

4.1 Koagulační testy

Při každé přípravě modelové vody byly sledovány parametry které jsou uvedeny v tabulce

Tab.6: Sledované parametry modelové surové vody (vybrané hodnoty)

	12.2.08	19.2.08	27.2.08	4.3.08	17.3.08	8.4.08	21.4.08
A ₂₅₄	0,206	0,214	0,214	0,212	0,218	0,220	0,216
A ₃₈₇	0,175	0,187	0,186	0,187	0,183	0,186	0,183
pH	6,56	6,43	6,44	6,75	6,09	6,12	6,12
t (°C)	22,7	21,1	23,9	22,1	22,3	21,4	22,1
χ[mS/m]	1,71	1,66	1,81	1,69	1,65	1,65	1,78
KNK _{4,5} [mmol.l ⁻¹]	0,35	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,40
CHSK _{Mn} [mg.l ⁻¹]	5,16	5,8	5,76	5,92	5,84	6,36	5,92

kde χ je vodivost, KNK_{4,5} je kyselinová neutralizační konstanta, CHSK_{Mn} je chemická spotřeba kyslíku manganistnou metodou, A_{254,387} jsou měřené absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

4.1.1 Výsledky testů se železitým koagulantem

Na testy, které byly prováděny, byl nejdříve použit železitý koagulant pro odstranění huminových látek (dále jen HL). Účinnost odstranění HL byla vyhodnocena pomocí naměřených absorbancí při vlnových délkách 254 a 387 a zbytkové koncentrace železa. Naměřené hodnoty jsou uvedeny tabulkách x-y. Jsou uváděny tabulky v různých časech centrifugace jak při 4500ot./min, tak i při 5000ot./min.

a) Koagulační testy při 4500ot./min

V koagulačním testu při 4500 ot./min byl vyhodnocován účinek železitého koagulantu v různých časech centrifugace (1-6 min). Měření bylo prováděno ve dvou sériích, kde první série byla pouze orientační pro zjištění optimální dávky koagulantu za daných podmínek. Druhá série se věnovala dávkám blízkým optimální dávce. V práci jsou uváděny jak tabulky, tak i grafy jednotlivých prováděných testů. Optimální dávka koagulantu se vyznačuje nejnížší hodnotou absorbance při jistých vlnových délkách (254 a 387 nm). Tyto hodnoty jsou tučně zvýrazněny. V každých časech (1-6 min) bylo zjišťováno zbytkové množství železa, které bylo

stanovováno rhodanidovou metodou (viz. výše). Vzorčky byly proměřovány při vlnové délce 500 nm.

- Podmínky testu: $t = 1 \text{ min}$; $g = 4500 \text{ ot./min}$

Tab.7: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

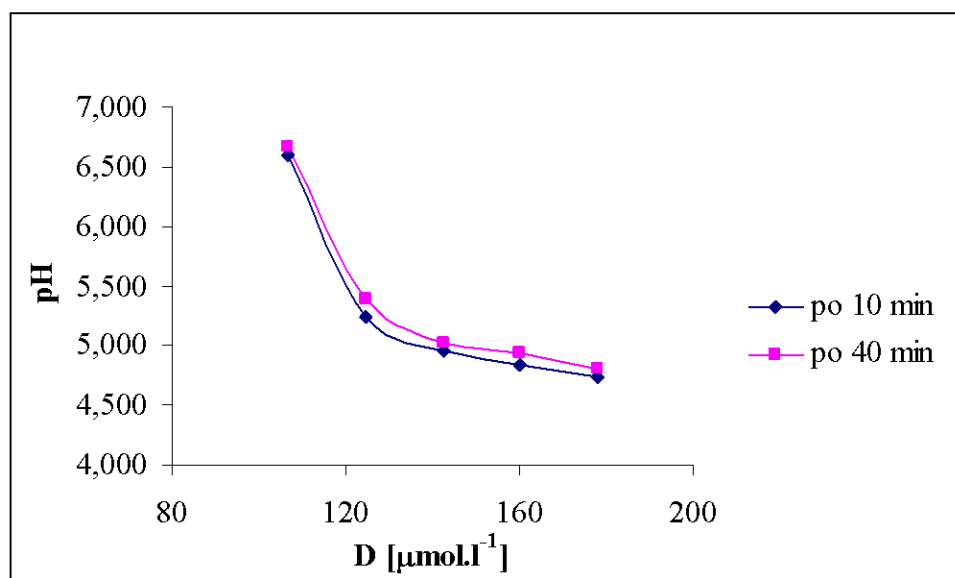
D[$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	6,597	6,665	0,185	0,175	0,187	0,193
124,53	5,234	5,387	0,065	0,033	0,091	0,060
142,33	4,956	5,026	0,029	0,011	0,041	0,028
160,11	4,835	4,934	0,034	0,012	0,047	0,029
177,92	4,741	4,809	0,049	0,027	0,054	0,042

D je dávka koagulantu, A₂₅₄, A₃₈₇ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

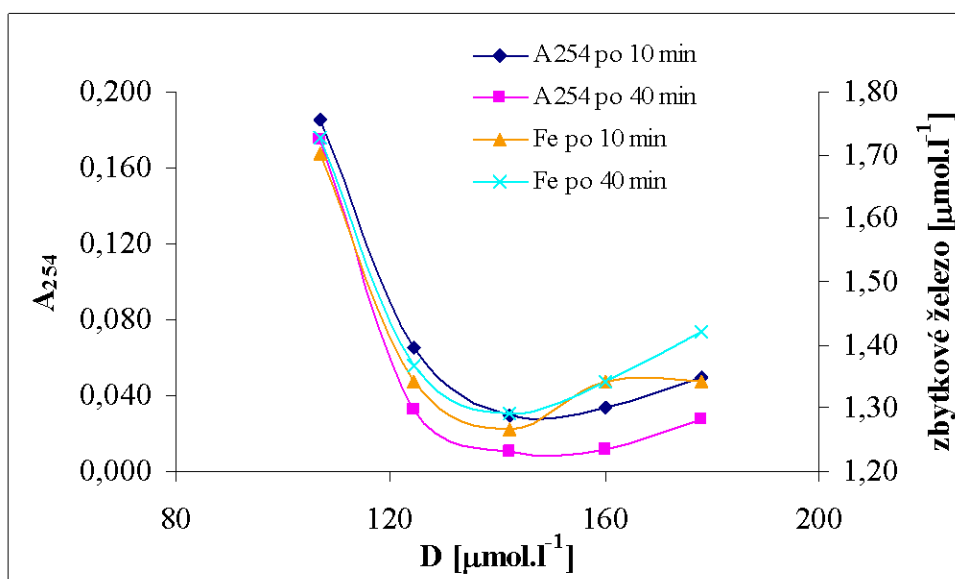
Tab.8 Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	c _{Fe} (40) [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]
106,73	0,038	0,039	1,701	1,727
124,53	0,024	0,025	1,343	1,368
142,33	0,021	0,022	1,266	1,292
160,11	0,024	0,024	1,343	1,343
177,92	0,024	0,027	1,343	1,420

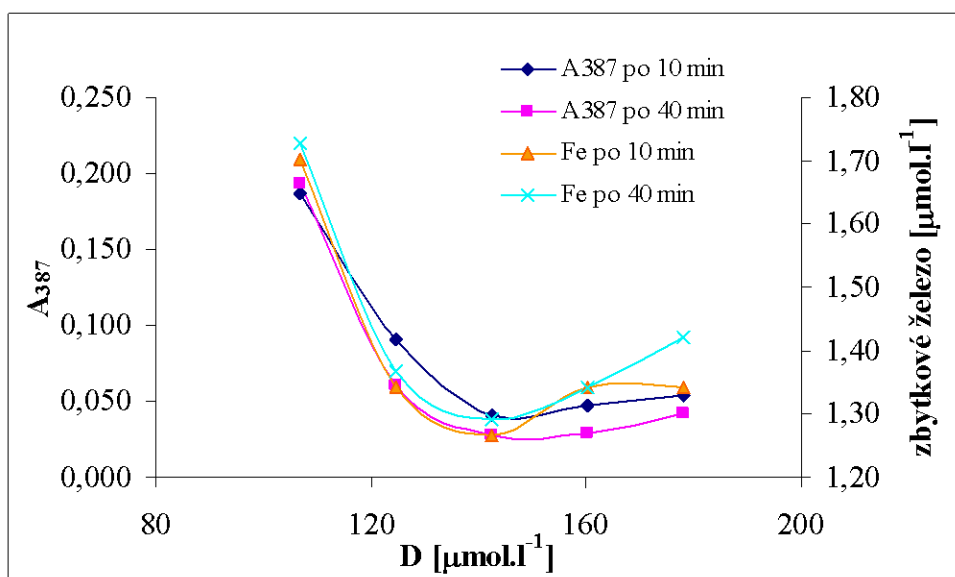
D je dávka koagulantu, A_{zbytk.Fe} je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, c₁₀, c₄₀ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.11: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.12: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.13: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 2$ min; $g = 4500$ ot./min

Tab.9: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

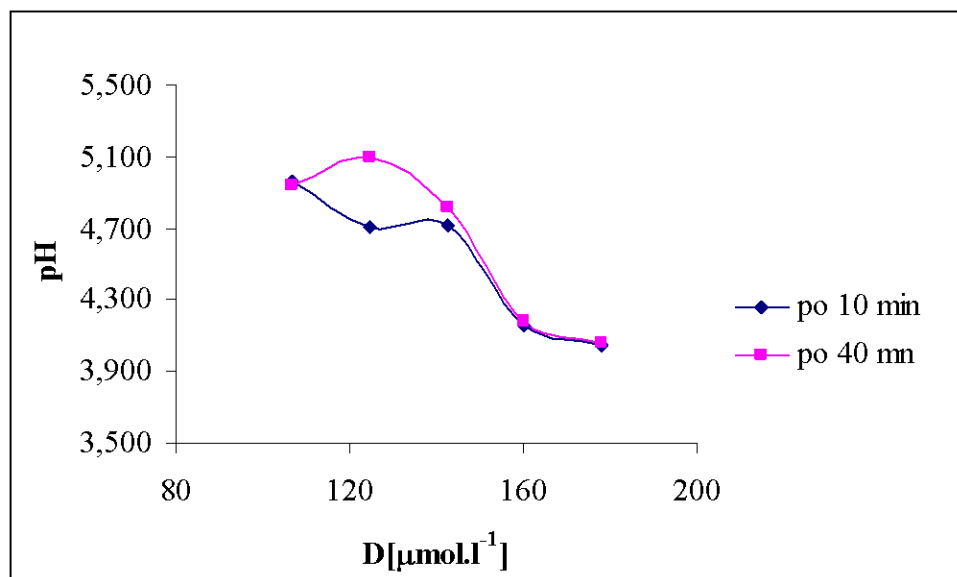
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	4,966	4,938	0,039	0,029	0,053	0,040
124,53	4,709	5,101	0,106	0,049	0,158	0,069
142,33	4,718	4,824	0,035	0,025	0,048	0,038
160,11	4,163	4,186	0,074	0,043	0,104	0,047
177,92	4,048	4,064	0,084	0,050	0,120	0,067

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

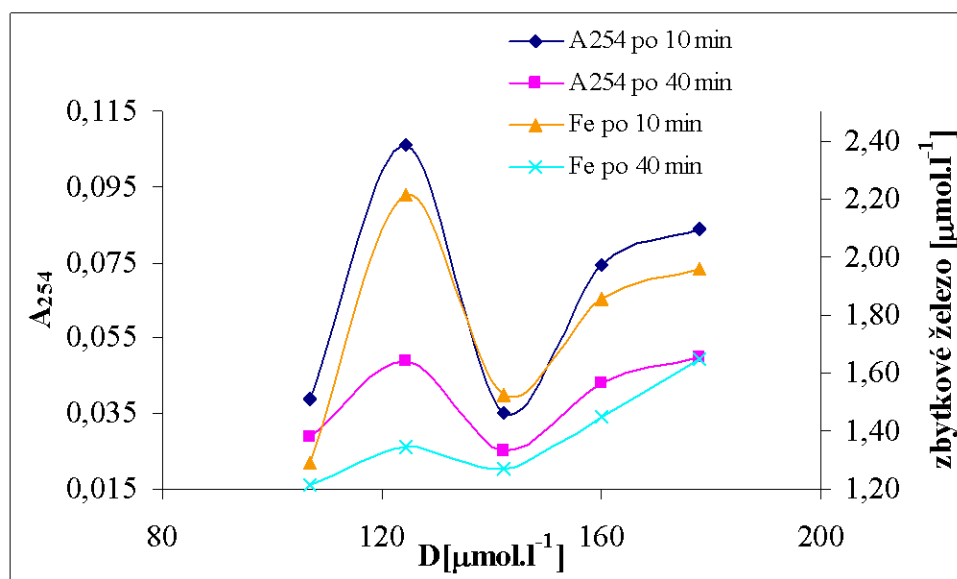
Tab.10: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk.Fe}}(10)$	$A_{\text{zbytk.Fe}}(40)$	$c_{\text{Fe}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Fe}}(40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
106,73	0,022	0,019	1,292	1,215
124,53	0,058	0,024	2,213	1,343
142,33	0,031	0,021	1,522	1,266
160,11	0,044	0,028	1,854	1,445
177,92	0,048	0,036	1,957	1,650

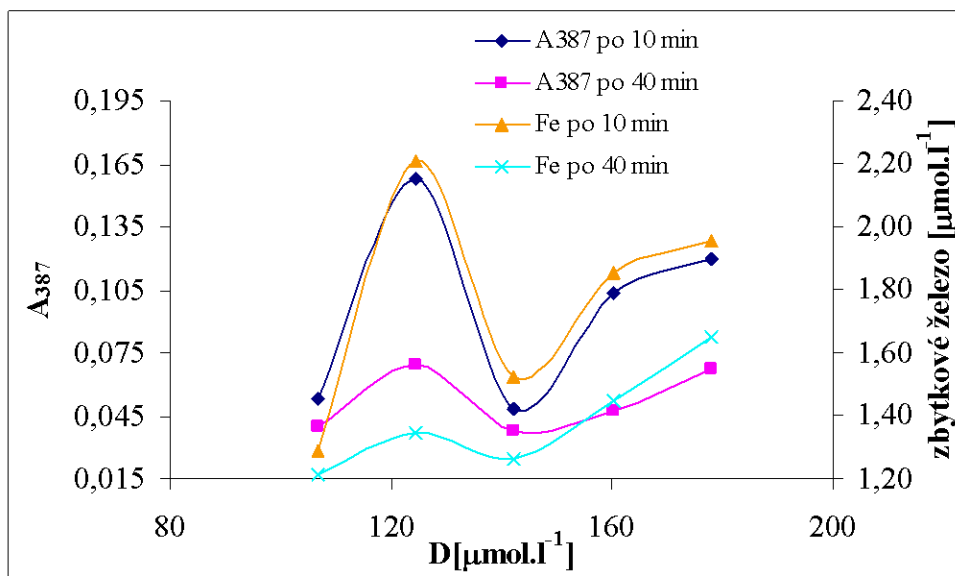
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk.Fe}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.14: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.15: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.16: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 3$ min; $g = 4500$ ot./min

Tab.11: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

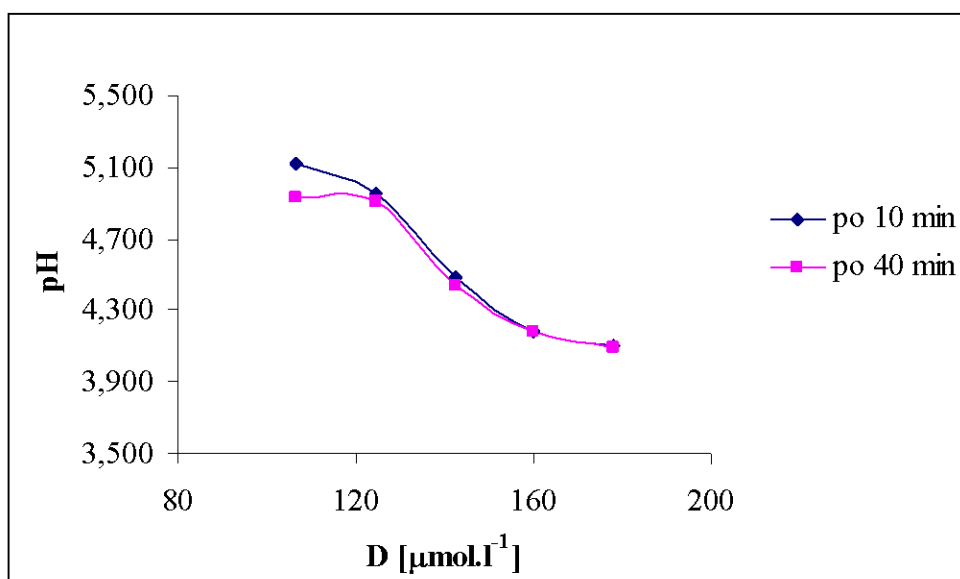
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254} (10)$	$A_{254} (40)$	$A_{387} (10)$	$A_{387} (40)$
106,73	5,124	4,928	0,020	0,012	0,021	0,013
124,53	4,952	4,912	0,015	0,012	0,020	0,012
142,33	4,486	4,433	0,018	0,019	0,021	0,017
160,11	4,184	4,183	0,032	0,027	0,036	0,031
177,92	4,099	4,090	0,035	0,027	0,043	0,035

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

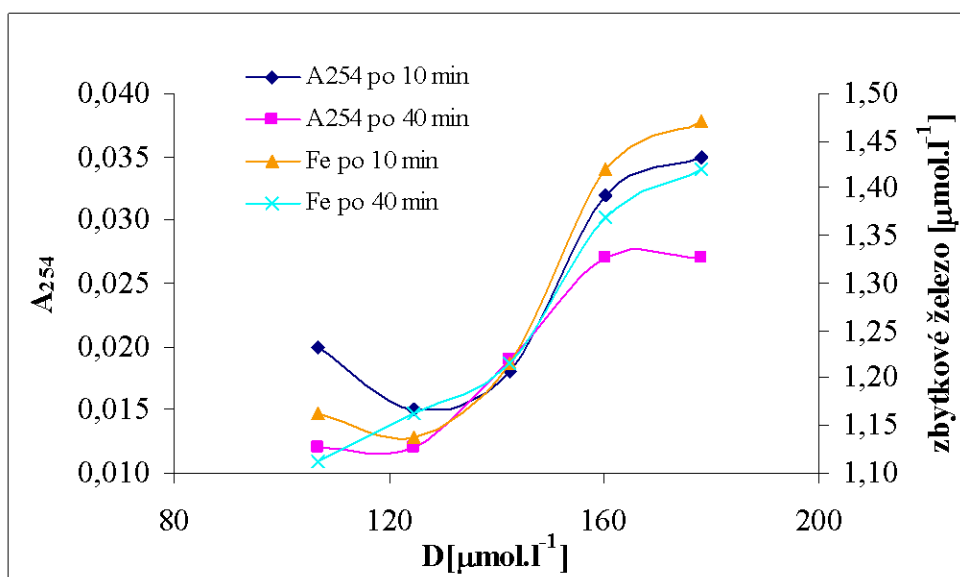
Tab.12: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk. Fe}} (10)$	$A_{\text{zbytk. Fe}} (40)$	$c_{\text{Fe}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Fe}} (40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
106,73	0,017	0,015	1,164	1,113
124,53	0,016	0,017	1,138	1,164
142,33	0,019	0,019	1,215	1,215
160,11	0,027	0,025	1,420	1,368
177,92	0,029	0,027	1,471	1,420

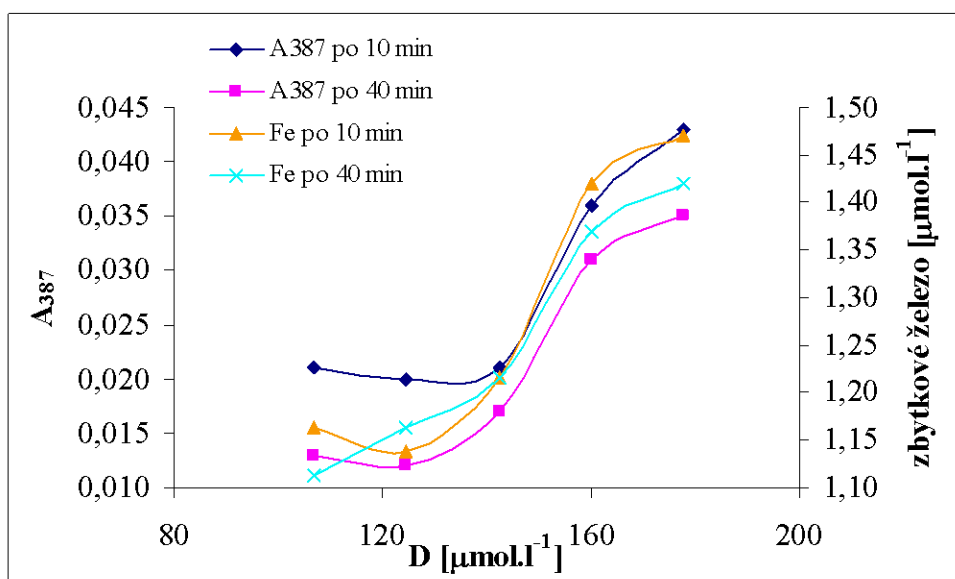
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk Fe}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.17: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.18: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.19: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 4$ min; $g = 4500$ ot./min

Tab.13: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

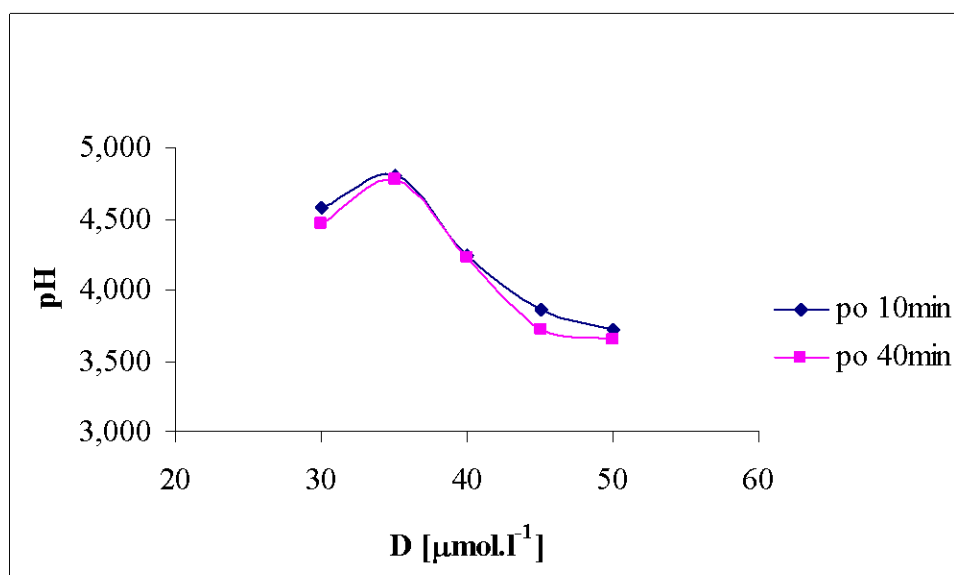
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	4,572	4,459	0,014	0,024	0,032	0,031
124,53	4,809	4,768	0,012	0,024	0,030	0,030
142,33	4,233	4,224	0,008	0,025	0,030	0,029
160,11	3,866	3,721	0,020	0,050	0,048	0,051
177,92	3,720	3,644	0,050	0,067	0,084	0,064

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

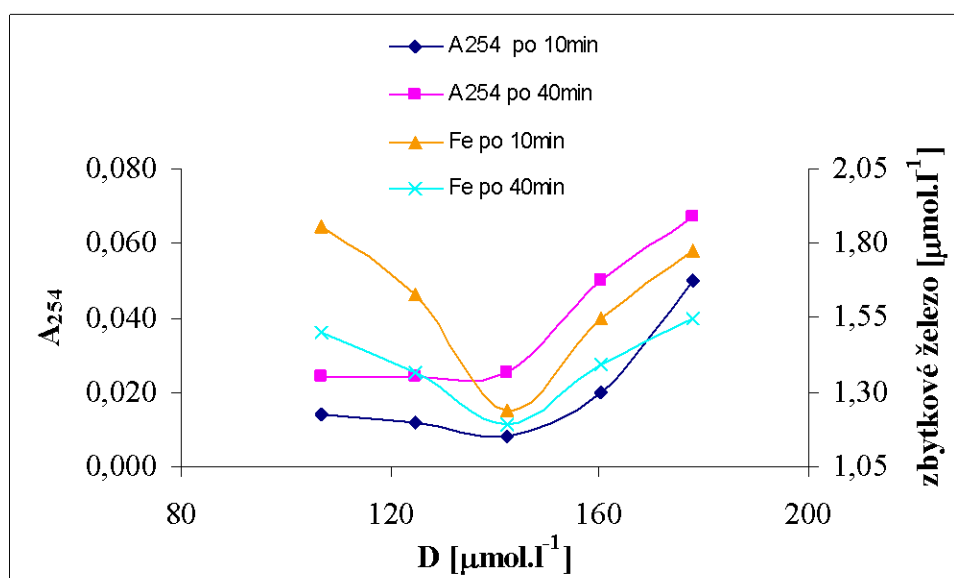
Tab.14: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,034	0,02	1,854	1,496
124,53	0,025	0,015	1,624	1,368
142,33	0,01	0,008	1,241	1,189
160,11	0,022	0,016	1,548	1,394
177,92	0,031	0,022	1,778	1,548

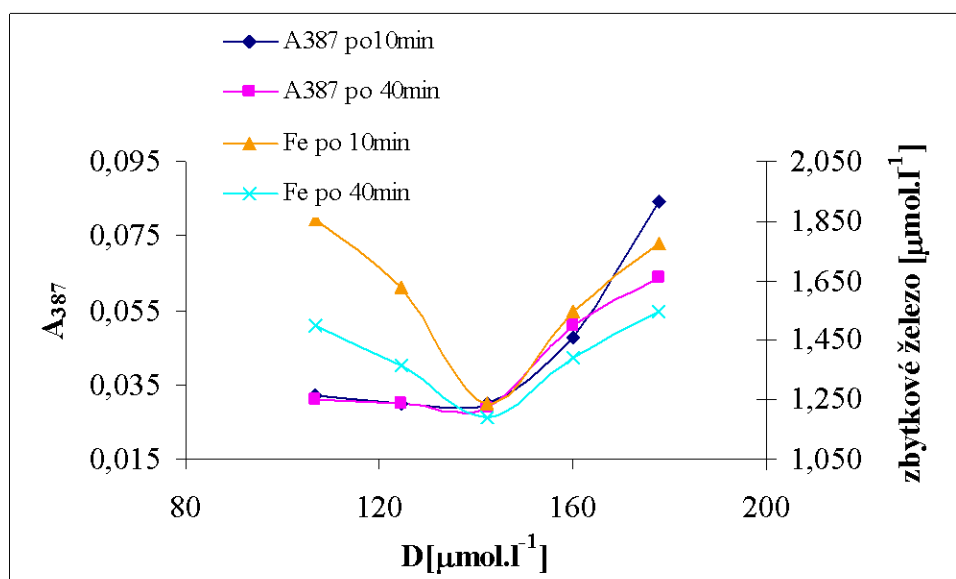
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.20: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.21: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.22: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 5$ min; $g = 4500$ ot./min

Tab.15: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

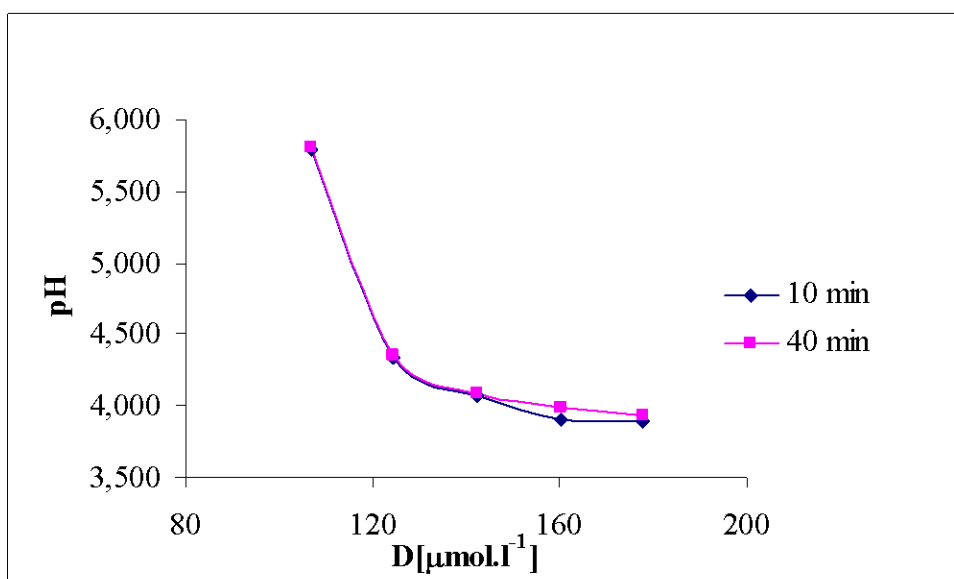
D[$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,787	5,801	0,035	0,031	0,028	0,028
124,53	4,336	4,350	0,034	0,032	0,033	0,025
142,33	4,077	4,085	0,030	0,029	0,022	0,022
160,11	3,911	3,988	0,047	0,043	0,027	0,043
177,92	3,894	3,935	0,048	0,048	0,030	0,045

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

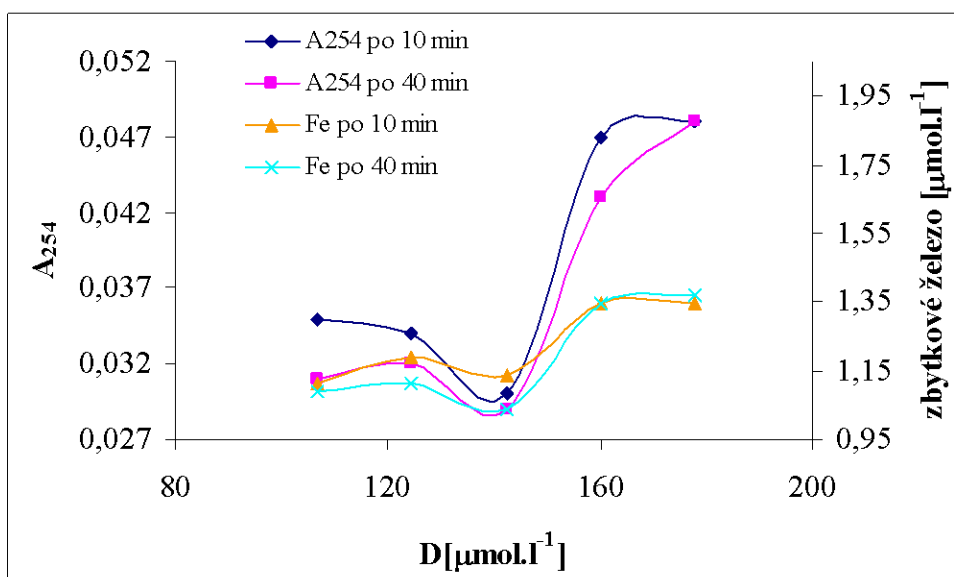
Tab.16: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	c _{Fe} (40) [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]
106,73	0,005	0,004	1,113	1,087
124,53	0,008	0,005	1,189	1,113
142,33	0,006	0,002	1,138	1,036
160,11	0,014	0,014	1,343	1,343
177,92	0,014	0,015	1,343	1,368

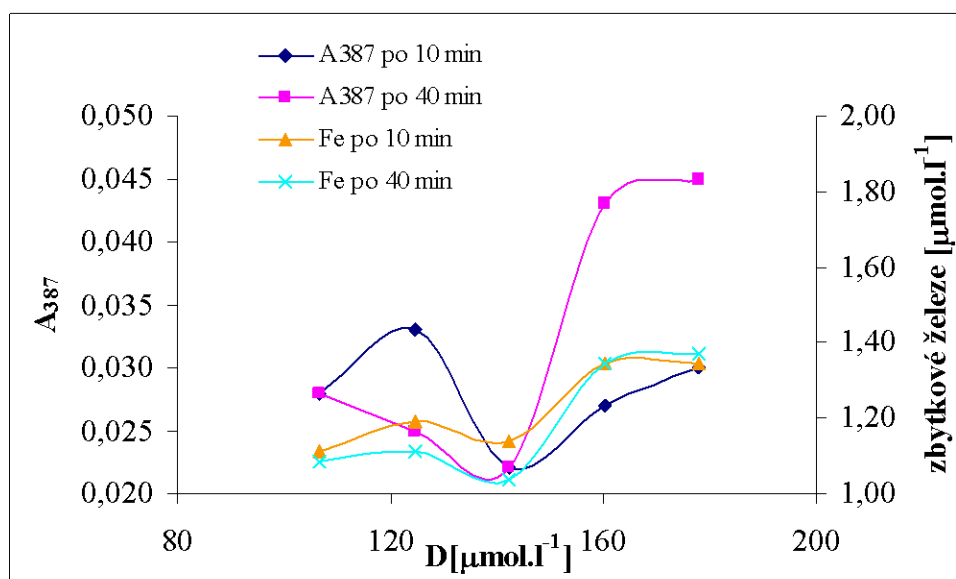
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk.Fe}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.23: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.24: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.25: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 6$ min; $g = 4500$ ot./min

Tab.17: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

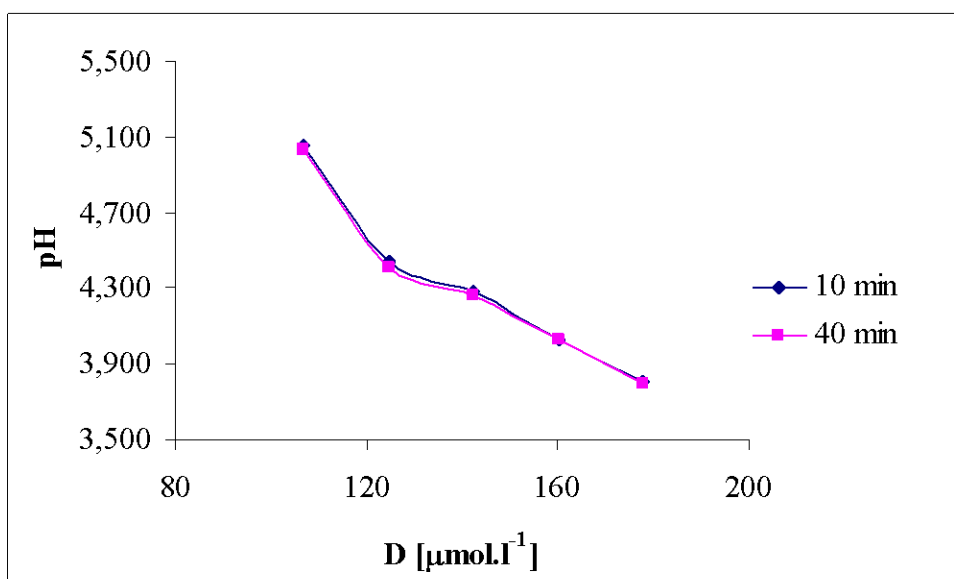
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,058	5,031	0,028	0,029	0,022	0,027
124,53	4,437	4,414	0,031	0,037	0,023	0,033
142,33	4,287	4,266	0,023	0,033	0,026	0,022
160,11	4,028	4,028	0,037	0,038	0,029	0,028
177,92	3,802	3,792	0,058	0,041	0,056	0,030

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

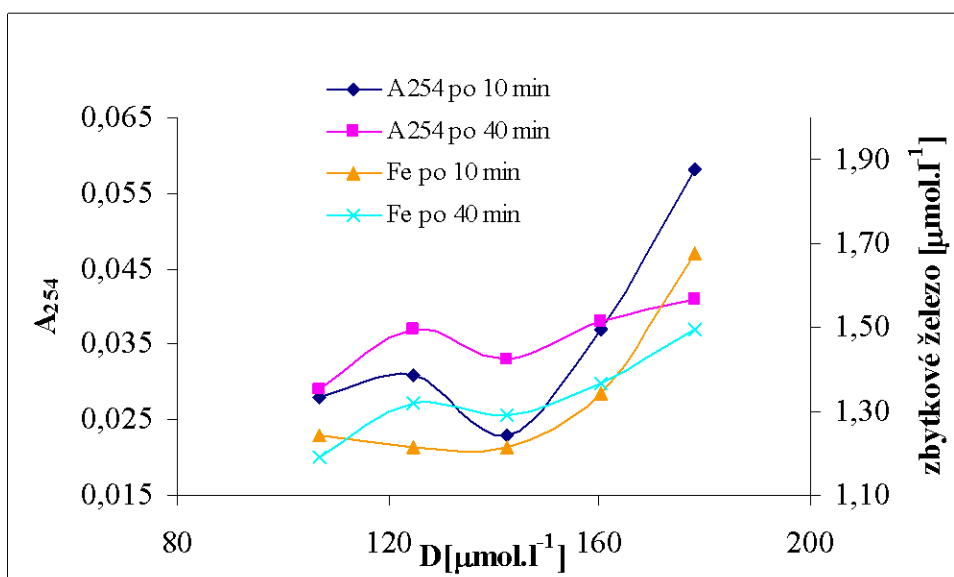
Tab.18: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,01	0,008	1,241	1,189
124,53	0,009	0,013	1,215	1,317
142,33	0,009	0,012	1,215	1,292
160,11	0,014	0,015	1,343	1,368
177,92	0,027	0,02	1,675	1,496

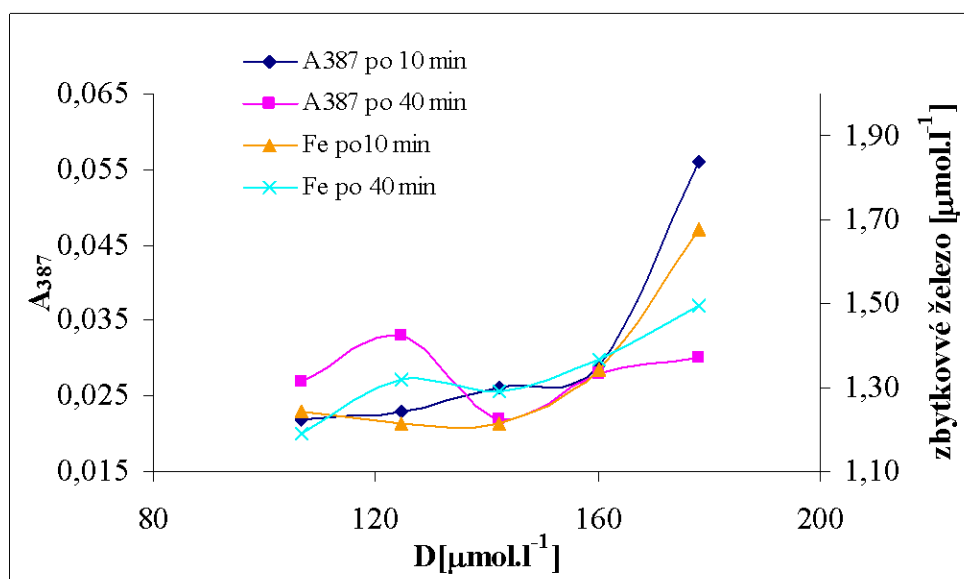
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.26: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.27: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.28: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

b) Koagulační testy při 5000ot./min

V tomto koagulačním testu byl vyhodnocován účinek železitého koagulantu v časech centrifugace 1 – 6 min. Měření bylo prováděno vždy ve dvou sériích. První série byla tzv. orientační pro zjištění optimální dávky koagulantu za daných podmínek, dávky v druhé sérii se pohybují okolo optimální dávky. V této práci jsou uváděny tabulky a grafy druhých sérií. Optimální dávka koagulantu se vyznačuje nejnížší hodnotou absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm. V tabulkách jsou tyto hodnoty tučně zvýrazněné.

- Podmínky testu: $t = 1$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.19: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

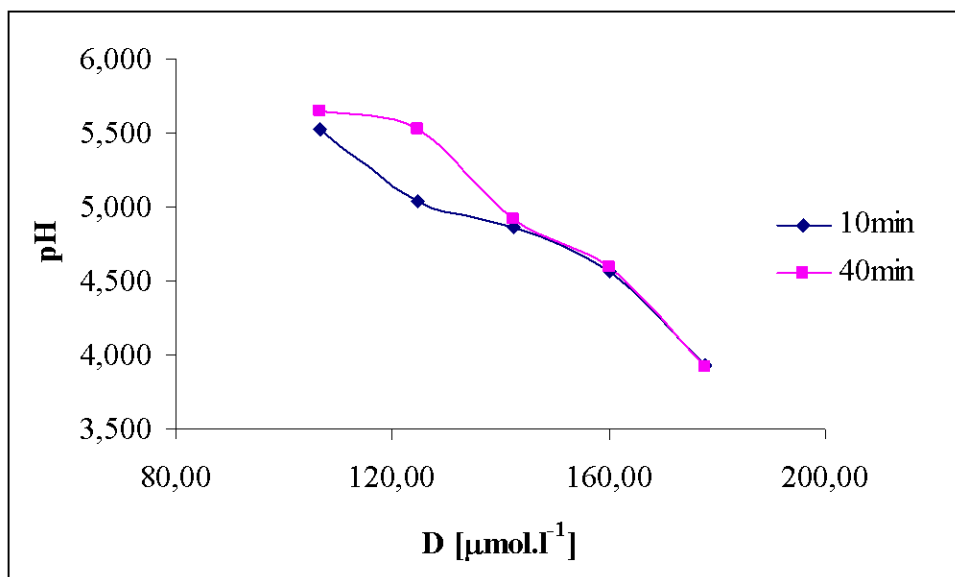
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,53	5,65	0,225	0,344	0,248	0,368
124,53	5,05	5,52	0,145	0,081	0,159	0,060
142,33	4,86	4,92	0,061	0,042	0,059	0,035
160,11	4,57	4,59	0,082	0,053	0,092	0,051
177,92	3,93	3,92	0,103	0,058	0,112	0,041

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

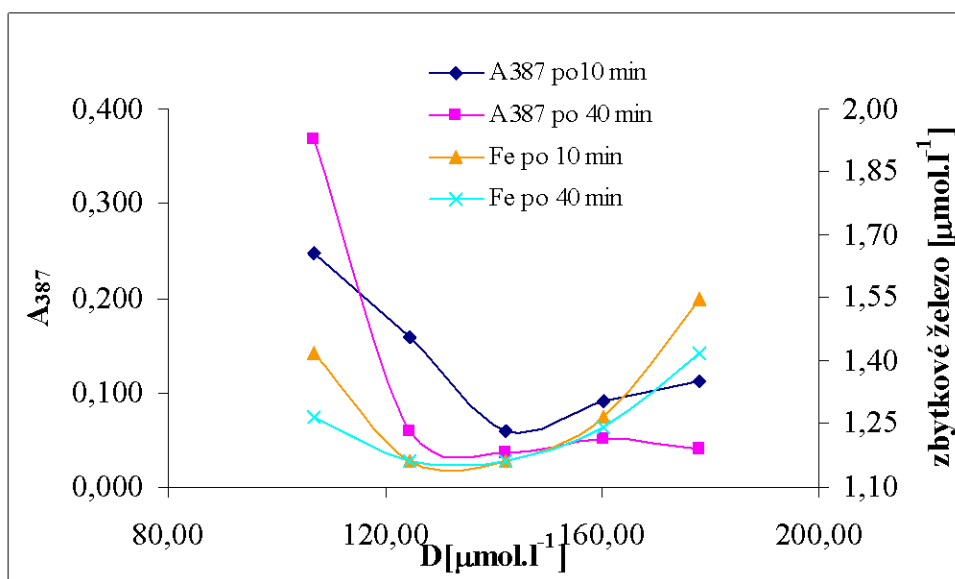
Tab.20: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,017	0,011	1,420	1,266
124,53	0,007	0,007	1,164	1,164
142,33	0,007	0,007	1,164	1,164
160,11	0,011	0,01	1,266	1,241
177,92	0,022	0,017	1,548	1,420

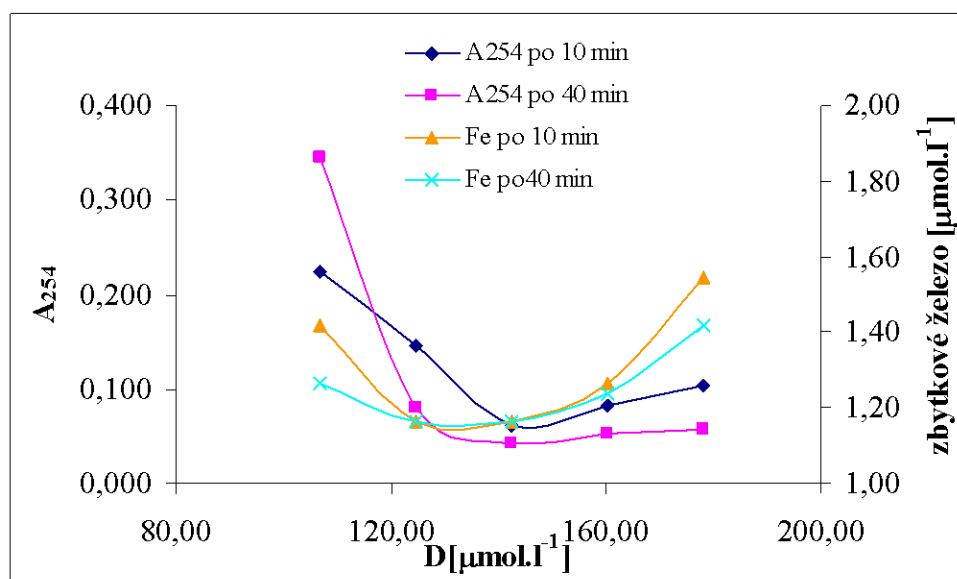
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.29: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.30: Závislost A_{254} a koncentraci zbytkového železa na dávce železitého koagulantu



Obr.31: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 2$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.21: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

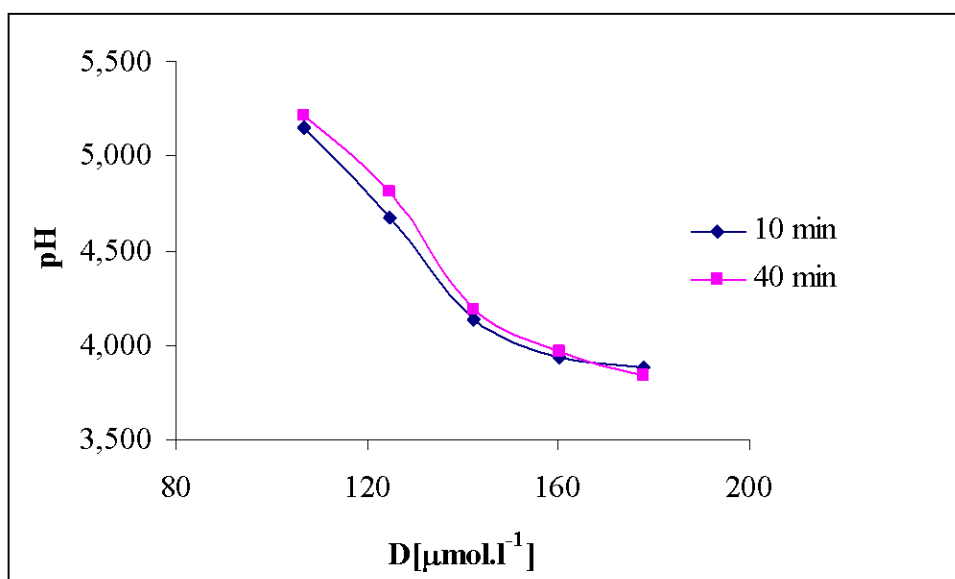
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,15	5,22	0,121	0,06	0,126	0,057
124,53	4,67	4,81	0,105	0,043	0,114	0,037
142,33	4,13	4,18	0,052	0,035	0,048	0,029
160,11	3,93	3,97	0,054	0,046	0,053	0,044
177,92	3,88	3,84	0,068	0,057	0,074	0,056

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

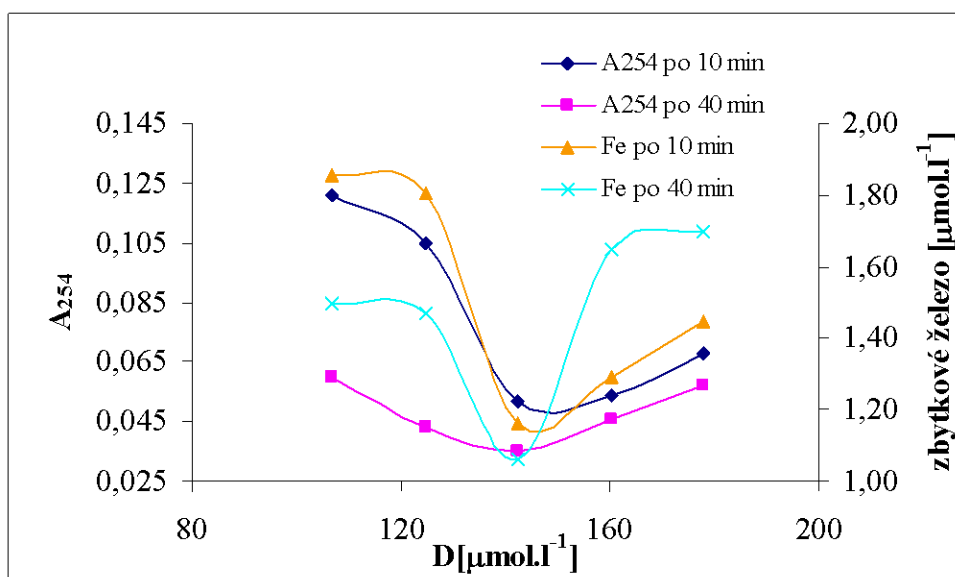
Tab.22: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,034	0,02	1,854	1,496
124,53	0,039	0,025	1,803	1,471
142,33	0,007	0,003	1,164	1,062
160,11	0,012	0,026	1,292	1,650
177,92	0,018	0,028	1,445	1,701

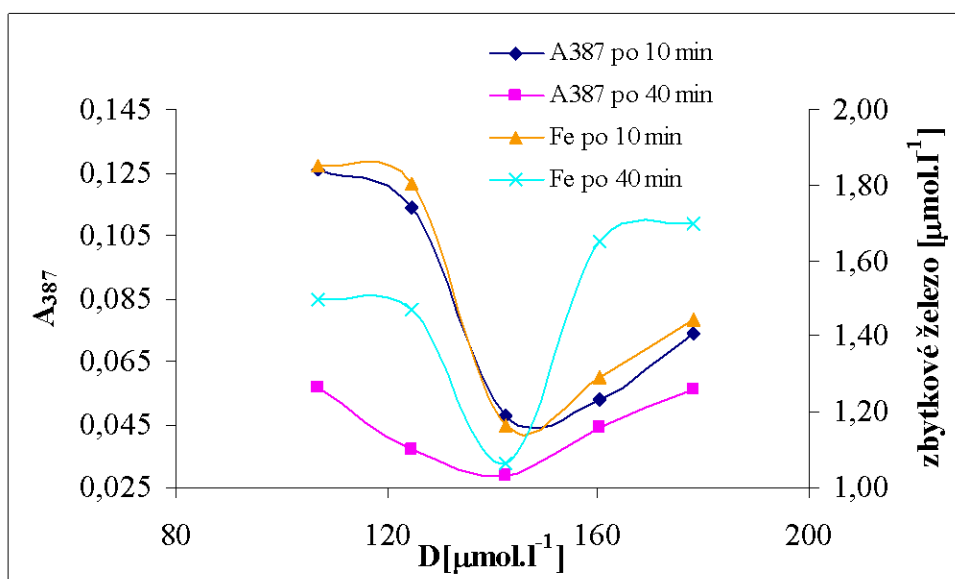
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.32: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.33: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu



Obr.34: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 3$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.23: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

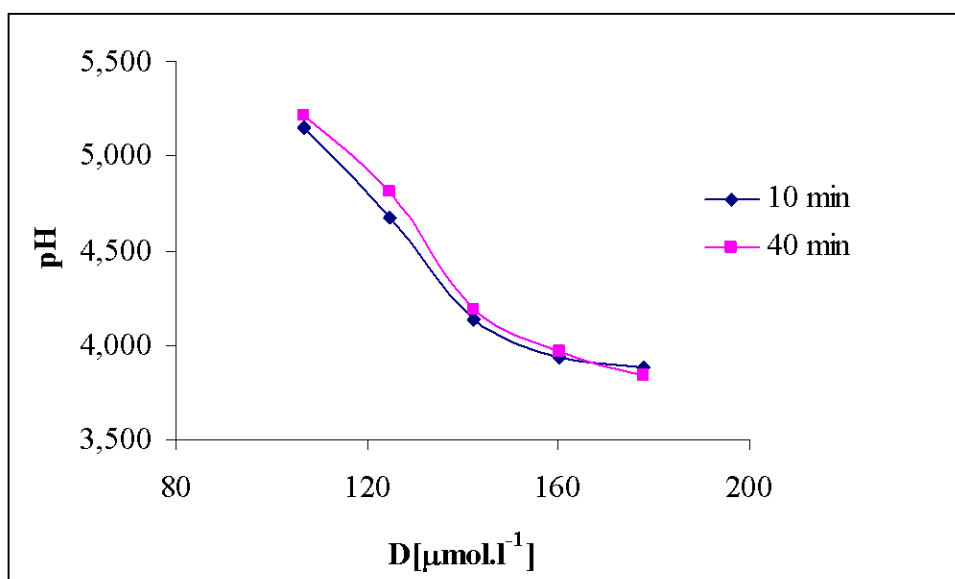
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,15	5,22	0,185	0,082	0,201	0,080
124,53	4,67	4,81	0,048	0,034	0,036	0,024
142,33	4,13	4,18	0,037	0,028	0,028	0,020
160,11	3,93	3,97	0,043	0,033	0,038	0,026
177,92	3,88	3,84	0,047	0,042	0,043	0,037

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

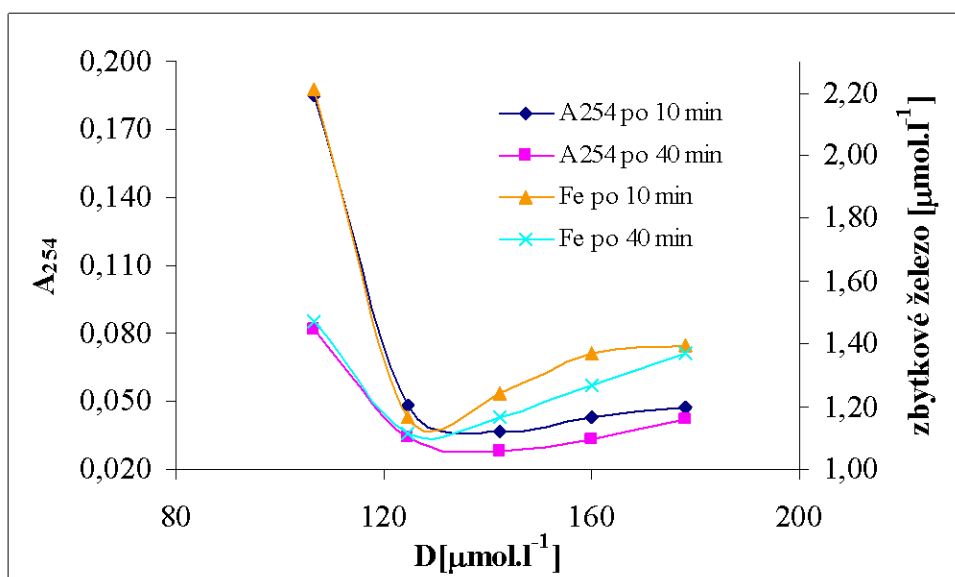
Tab.24: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,048	0,019	2,213	1,471
124,53	0,007	0,005	1,164	1,113
142,33	0,01	0,007	1,241	1,164
160,11	0,015	0,011	1,368	1,266
177,92	0,016	0,015	1,394	1,368

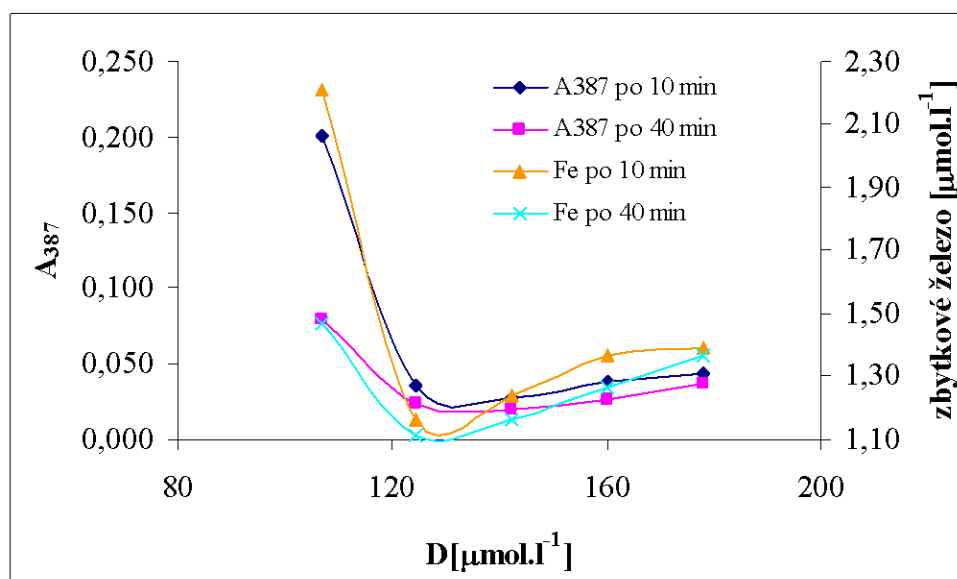
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.35: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.36: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu



Obr.37: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 4$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.25: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

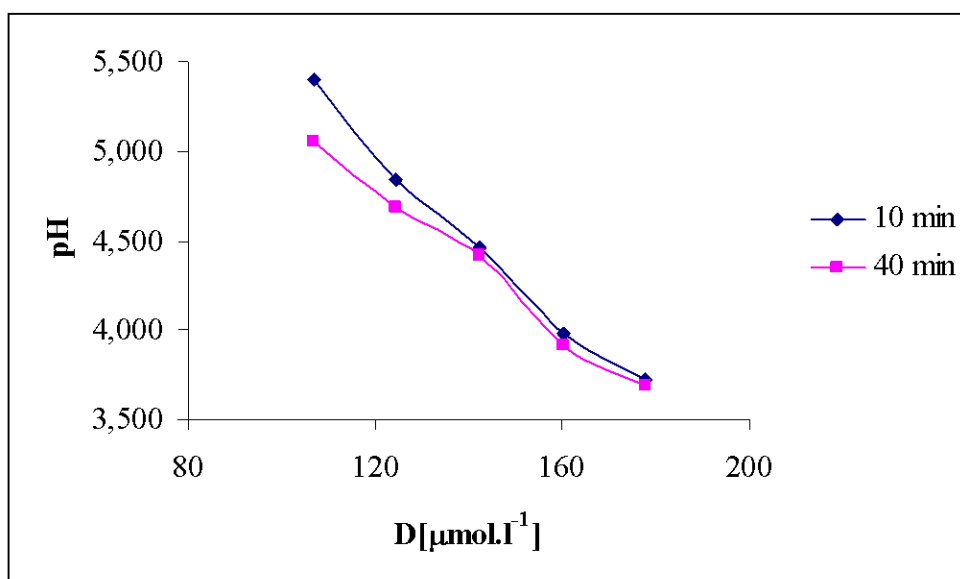
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254} (10)$	$A_{254} (40)$	$A_{387} (10)$	$A_{387} (40)$
106,73	5,40	5,05	0,084	0,059	0,079	0,054
124,53	4,84	4,69	0,037	0,025	0,026	0,019
142,33	4,46	4,41	0,032	0,025	0,019	0,019
160,11	3,98	3,92	0,037	0,027	0,025	0,021
177,92	3,73	3,69	0,048	0,037	0,035	0,032

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

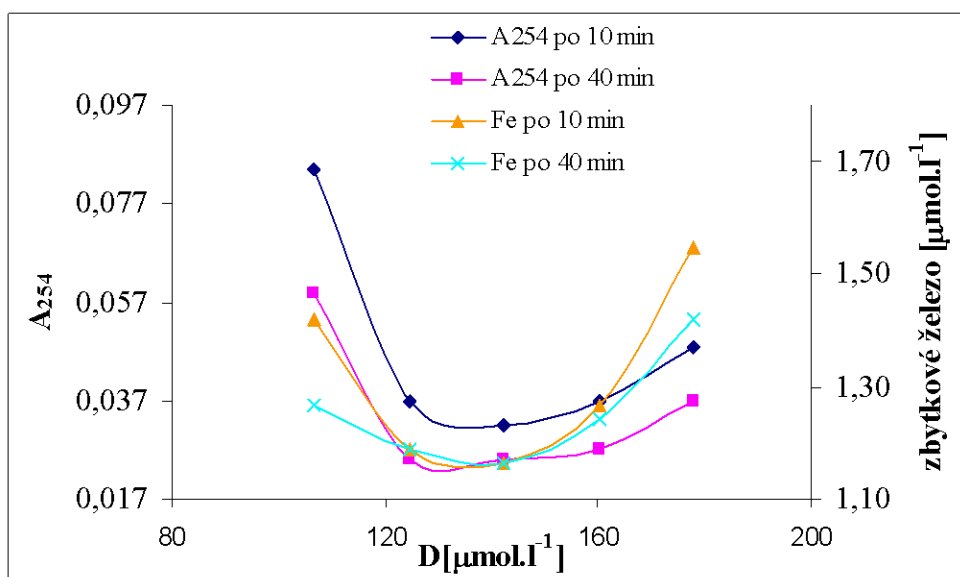
Tab.26: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk.Fe}} (10)$	$A_{\text{zbytk.Fe}} (40)$	$c_{\text{Fe}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Fe}} (40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
106,73	0,017	0,011	1,420	1,266
124,53	0,008	0,008	1,189	1,189
142,33	0,007	0,007	1,164	1,164
160,11	0,011	0,01	1,266	1,241
177,92	0,022	0,017	1,548	1,420

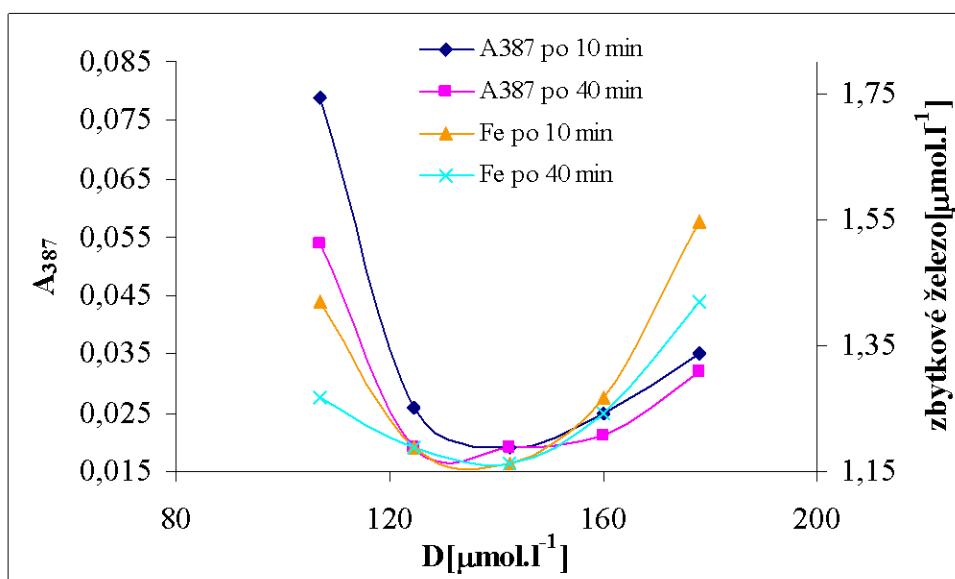
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk.Fe}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.38: Závislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.39: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu



Obr.40: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 5$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.27: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

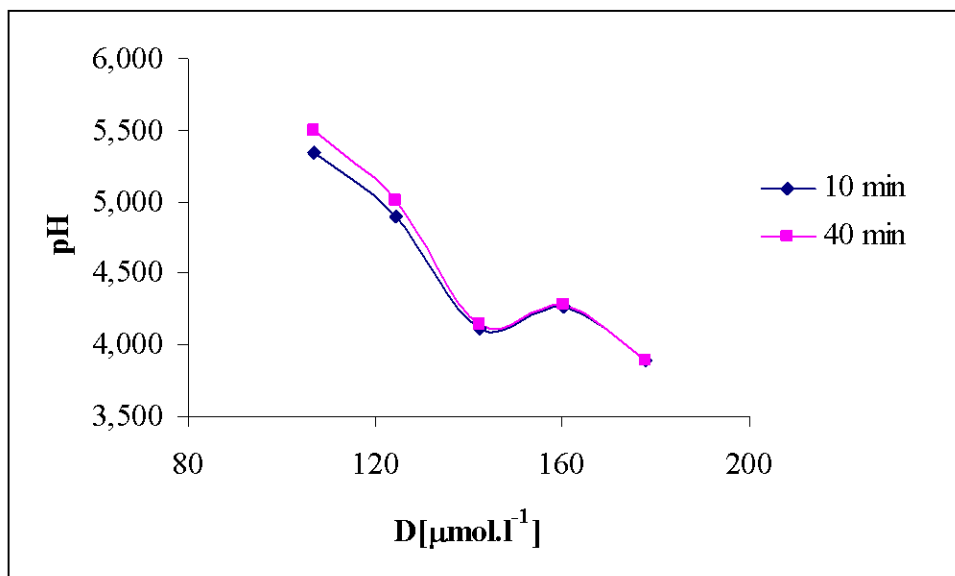
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,35	5,50	0,103	0,076	0,098	0,069
124,53	4,90	5,01	0,080	0,059	0,072	0,043
142,33	4,11	4,15	0,032	0,025	0,023	0,017
160,11	4,27	4,28	0,039	0,032	0,029	0,024
177,92	3,89	3,89	0,041	0,030	0,033	0,022

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

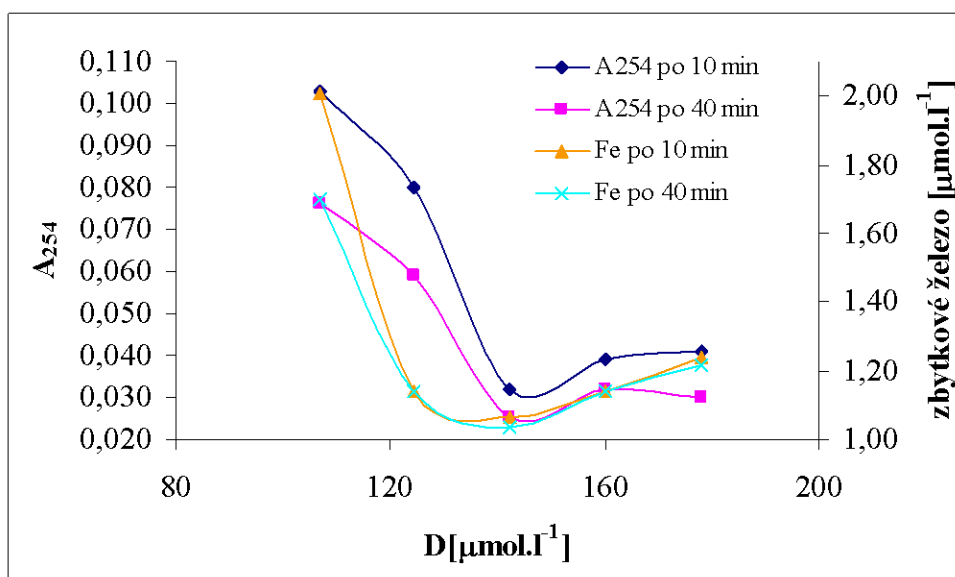
Tab.28: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,04	0,028	2,008	1,701
124,53	0,006	0,006	1,138	1,138
142,33	0,003	0,002	1,062	1,036
160,11	0,006	0,006	1,138	1,138
177,92	0,01	0,009	1,241	1,215

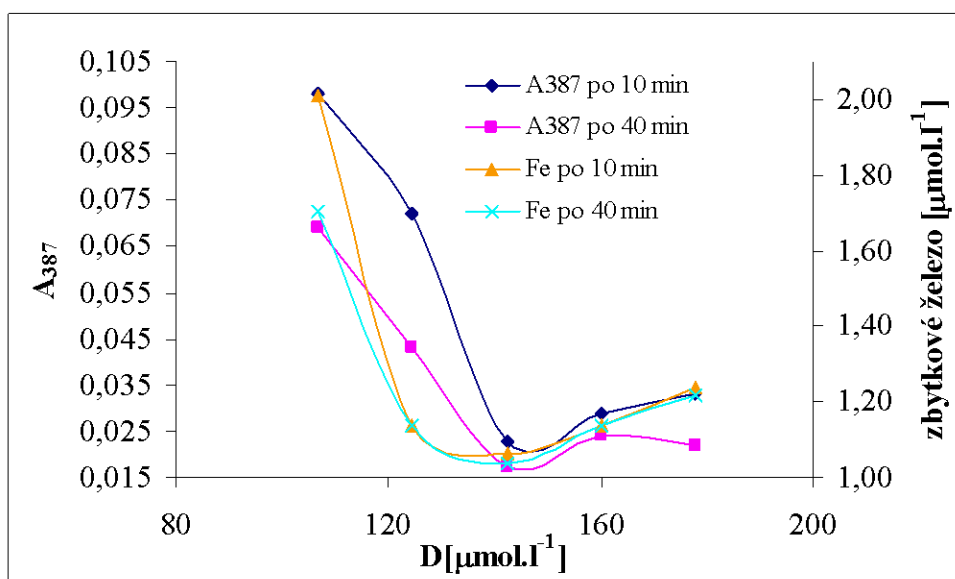
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.41: Zavislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.42: Zavislost A_{254} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu



Obr.43: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 6$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.29: Naměřené hodnoty pro koagulaci se železitým koagulantem

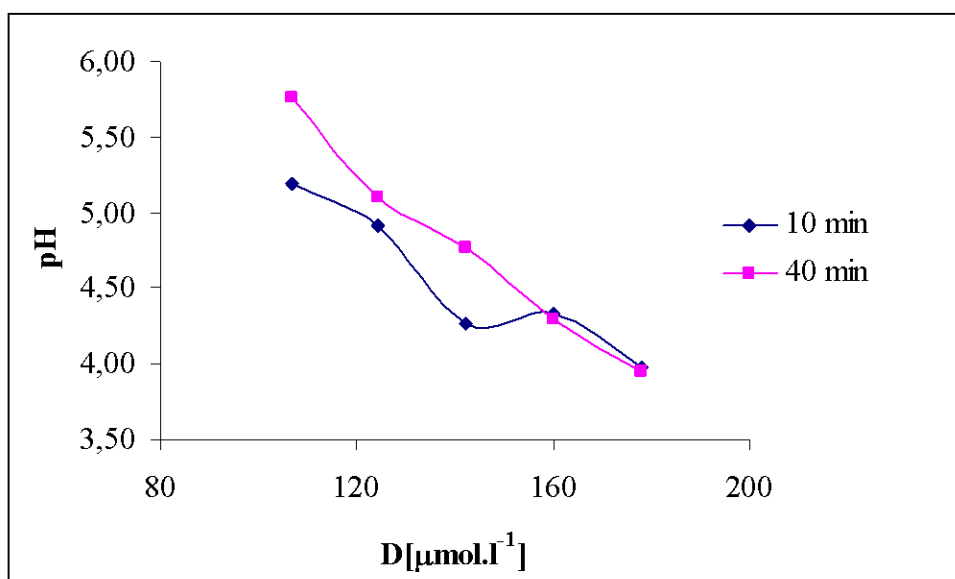
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
106,73	5,20	5,77	0,056	0,042	0,064	0,032
124,53	4,91	5,10	0,028	0,035	0,022	0,019
142,33	4,27	4,78	0,025	0,023	0,015	0,012
160,11	4,34	4,30	0,027	0,030	0,019	0,015
177,92	3,97	3,96	0,034	0,030	0,026	0,019

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

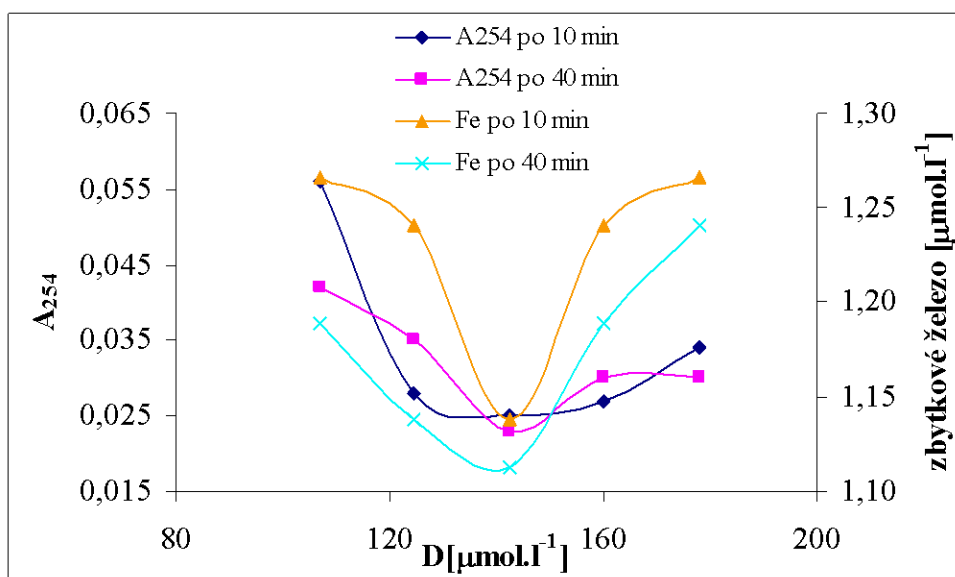
Tab.30: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci železitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Fe} (10)	A _{zbytk.Fe} (40)	c _{Fe} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Fe} (40) [μmol.l ⁻¹]
106,73	0,007	0,004	1,266	1,189
124,53	0,006	0,002	1,241	1,138
142,33	0,002	0,001	1,138	1,113
160,11	0,006	0,004	1,241	1,189
177,92	0,006	0,002	1,266	1,241

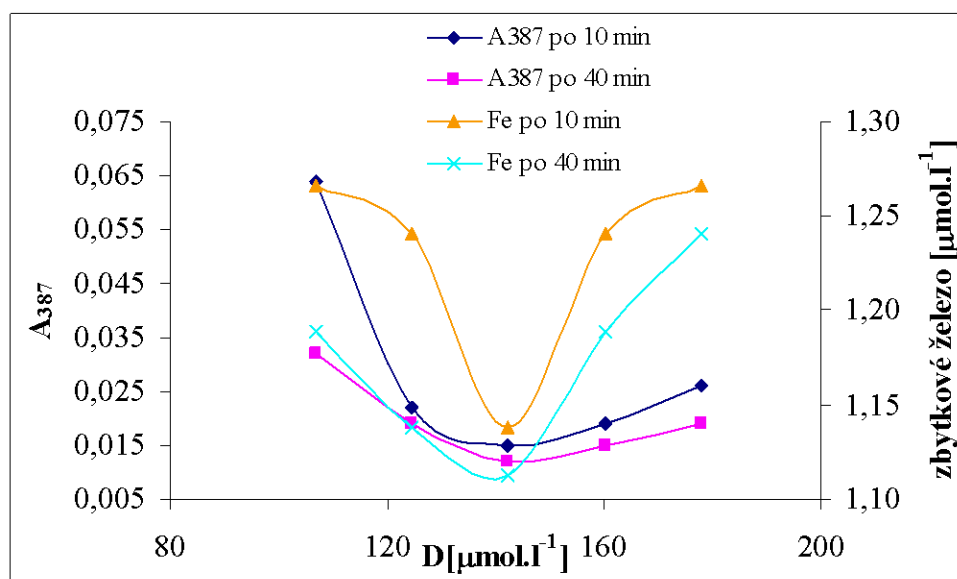
D je dávka koagulantu, $A_{zbytk.Fe}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 500 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.44: Zavislost pH na dávce železitého koagulantu



Obr.45: Zavislost A_{254} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu



Obr.46: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace železa na dávce železitého koagulantu

4.1.2 Výsledky koagulačních testů s hlinitým koagulantem

Měření probíhalo při 5000 ot./min. Důvodem proč tento hlinitý koagulant nebyl proměřen při $g = 4500$ ot./min v různých dobách centrifugace (1-6 min), byl nedostatek času a huminového koncentrátu. Na testy, které byly prováděny, byl použit hlinitý koagulant pro odstranění HL. Účinnost odstranění HL byla vyhodnocena pomocí naměřených absorbancí při vlnových délkách 254 a 387 a zbytkové koncentrace hliníku. Zbytková koncentrace hliníku byla stanovena pomocí metody s pyrokatecholovou violetí při vlnové délce 580 nm. Naměřené hodnoty jsou uvedeny tabulkách x-y. Tabulky jsou opět uváděny v různých dobách trvání centrifugace.

- Podmínky testu: $t = 1$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.31: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

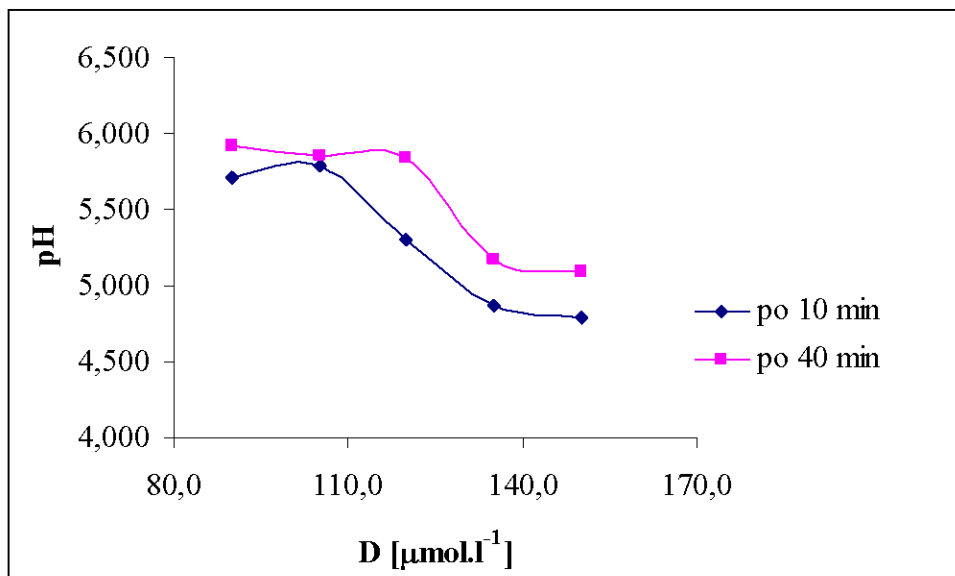
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
90,030	5,709	5,926	0,052	0,083	0,038	0,08
105,041	5,786	5,854	0,043	0,05	0,028	0,033
120,015	5,297	5,848	0,045	0,054	0,034	0,036
135,063	4,872	5,170	0,19	0,13	0,202	0,134
150,037	4,793	5,088	0,199	0,164	0,186	0,172

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

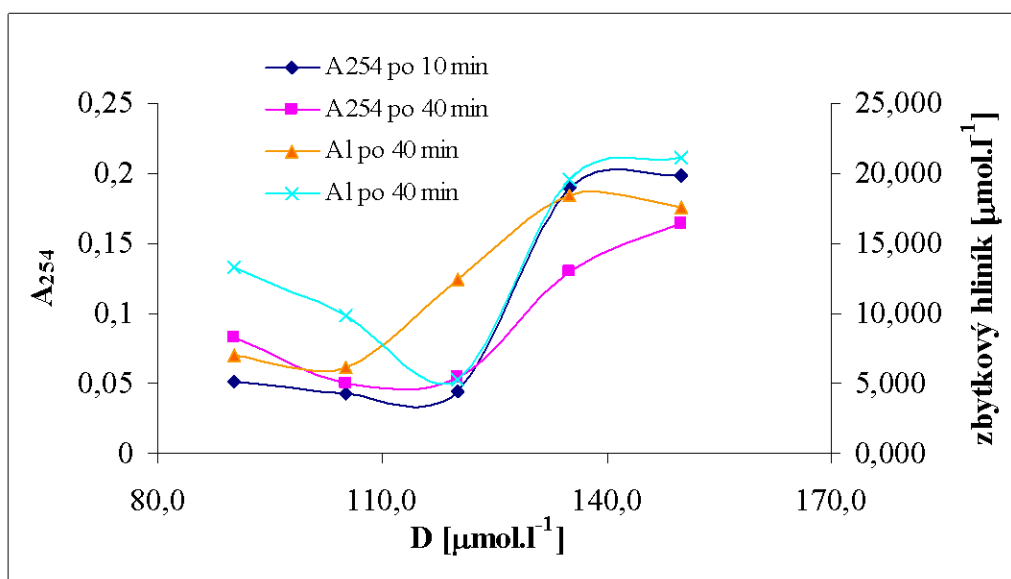
Tab.32: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Ai} (10)	A _{zbytk.Ai} (40)	c _{Al} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Al} (40) [μmol.l ⁻¹]
90,030	0,327	0,62	7,005	13,306
105,041	0,285	0,462	6,116	9,896
120,015	0,582	0,244	12,491	5,226
135,063	0,859	0,909	18,458	19,533
150,037	0,817	0,983	17,532	21,127

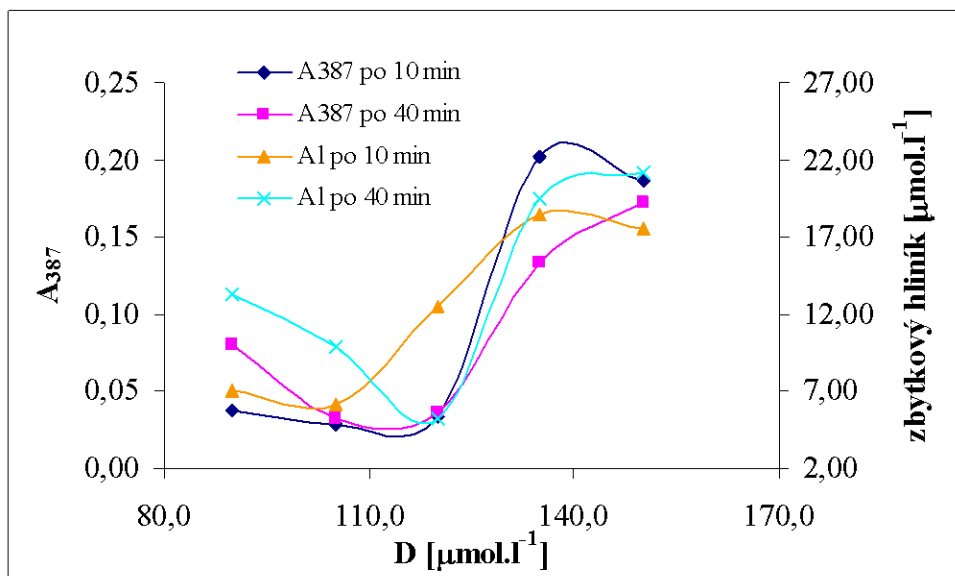
D je dávka koagulantu, A_{zbytkAl} je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.47: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.48: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.49: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 2$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.33: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

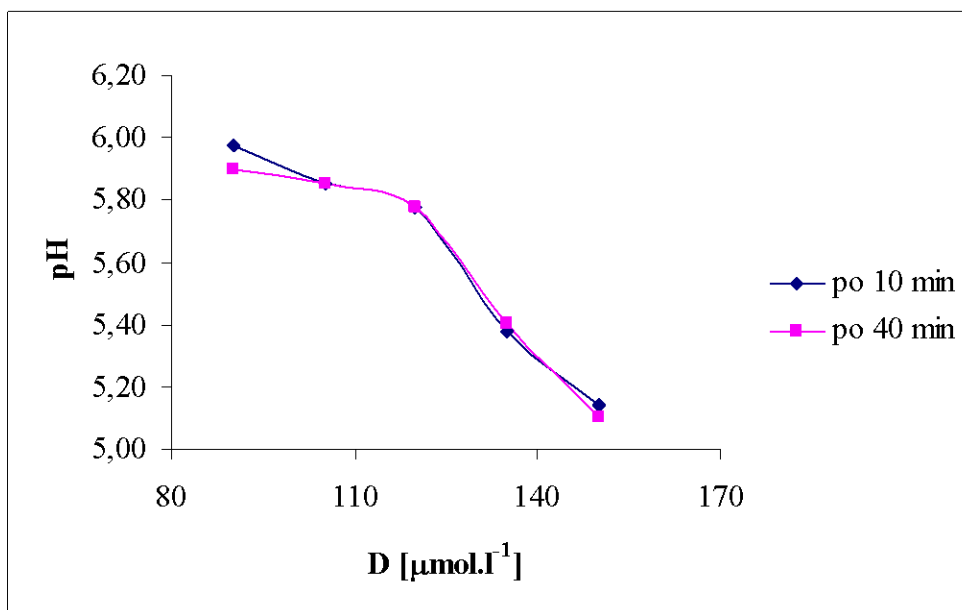
D[μmol.l ⁻¹]	pH ₁₀	pH ₄₀	A ₂₅₄ (10)	A ₂₅₄ (40)	A ₃₈₇ (10)	A ₃₈₇ (40)
90,030	5,976	5,898	0,072	0,064	0,056	0,042
105,041	5,854	5,853	0,04	0,036	0,028	0,027
120,015	5,775	5,778	0,063	0,047	0,06	0,044
135,063	5,377	5,402	0,201	0,155	0,222	0,153
150,037	5,143	5,102	0,211	0,164	0,227	0,172

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

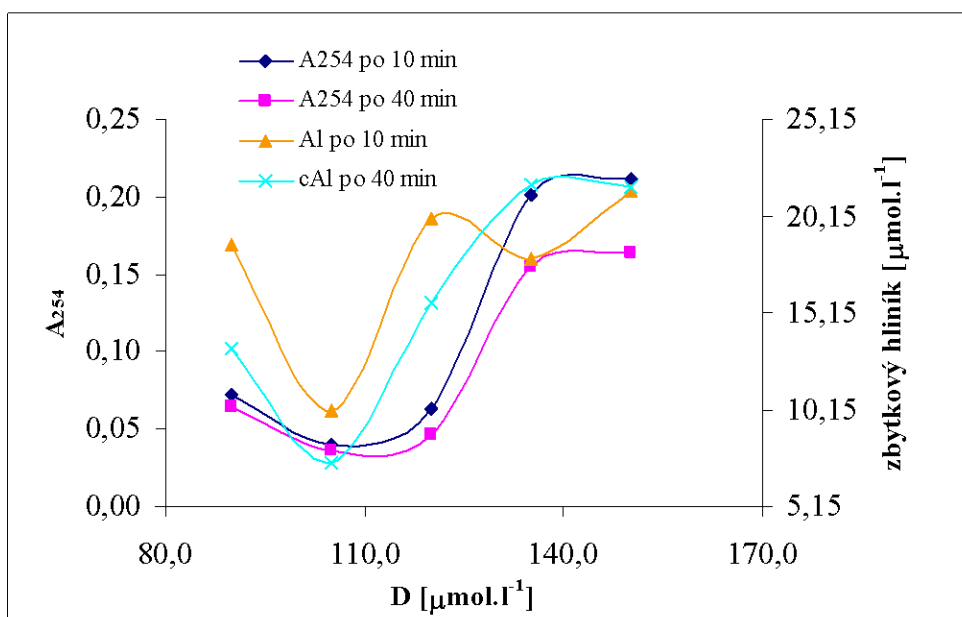
Tab.34: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

D[μmol.l ⁻¹]	A _{zbytk.Al} (10)	A _{zbytk.Al} (40)	c _{Al} (10) [μmol.l ⁻¹]	c _{Al} (40) [μmol.l ⁻¹]
90,030	0,869	0,617	18,681	13,269
105,041	0,468	0,346	10,082	7,450
120,015	0,927	0,731	19,978	15,715
135,063	0,832	1,009	17,902	21,720
150,037	0,997	1,001	21,460	21,609

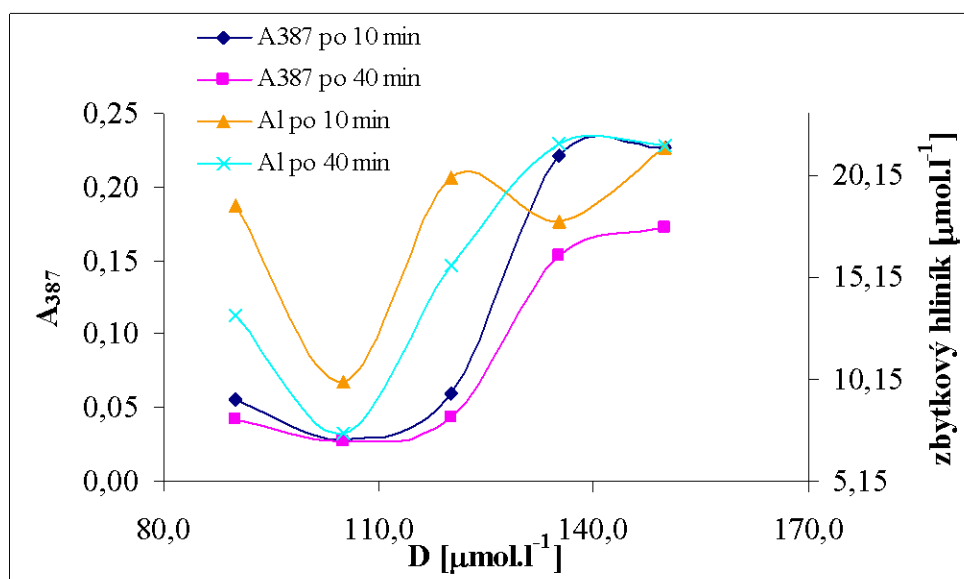
D je dávka koagulantu, $A_{zbytkAl}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.50: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.51: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.52: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 3$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.35: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

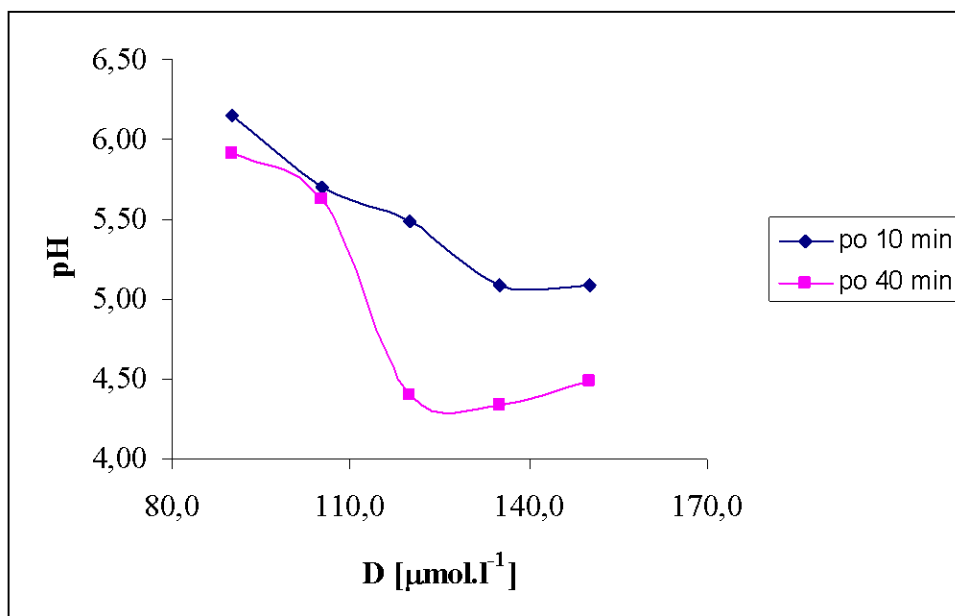
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254} (10)$	$A_{254} (40)$	$A_{387} (10)$	$A_{387} (40)$
90,030	6,151	5,910	0,091	0,068	0,073	0,056
105,041	5,704	5,631	0,071	0,043	0,046	0,027
120,015	5,484	4,402	0,05	0,033	0,024	0,014
135,063	5,084	4,339	0,134	0,063	0,129	0,054
150,037	5,093	4,493	0,066	0,051	0,046	0,042

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

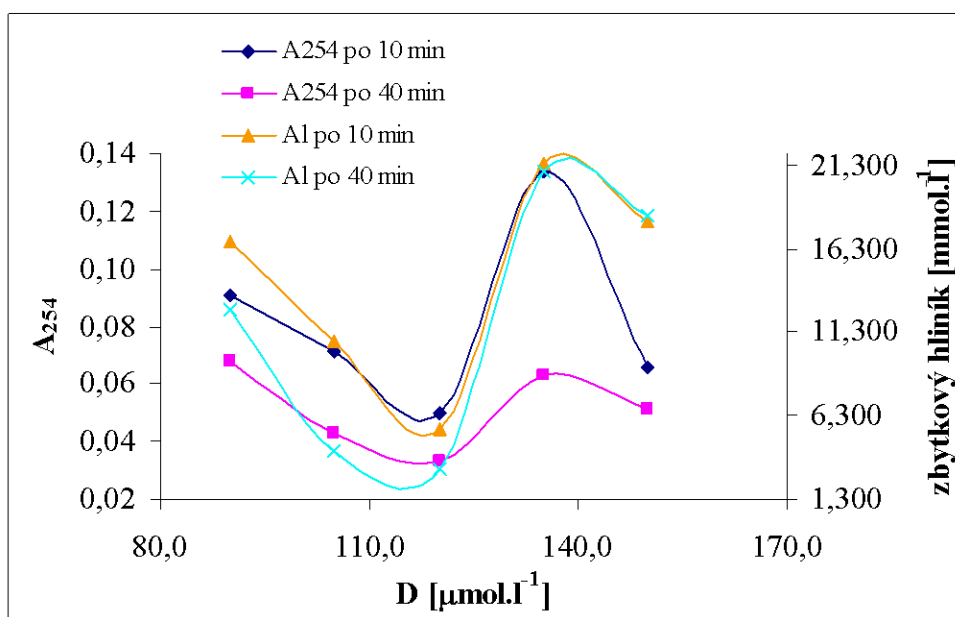
Tab.36: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk. Al}} (10)$	$A_{\text{zbytk. Al}} (40)$	$c_{\text{Al}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Al}} (40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
90,030	0,779	0,587	16,753	12,639
105,041	0,499	0,191	10,712	4,114
120,015	0,256	0,142	5,523	3,039
135,063	0,997	0,971	21,460	20,867
150,037	0,832	0,851	17,902	18,310

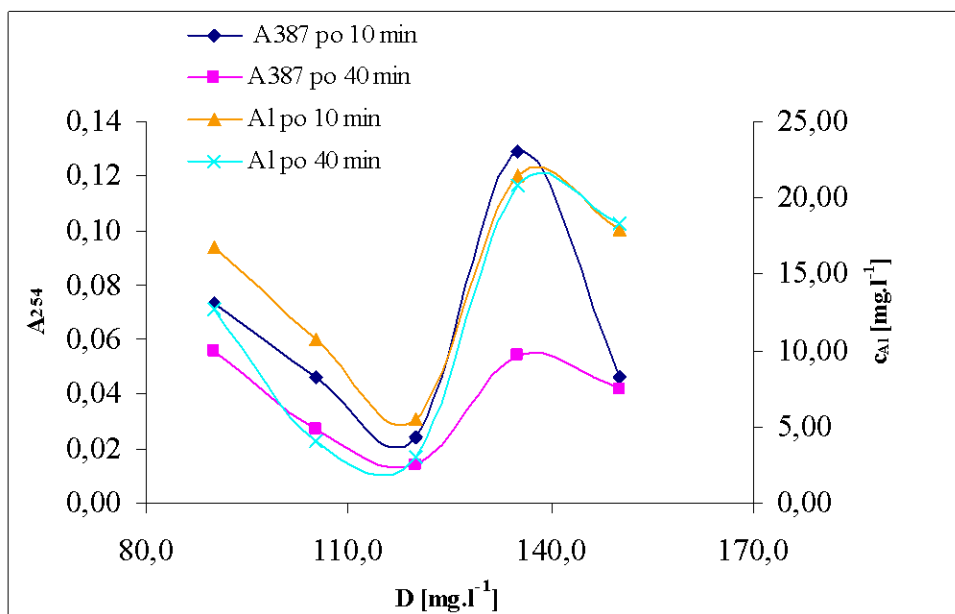
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk. Al}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.53: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.54: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.55: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 4$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.37: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

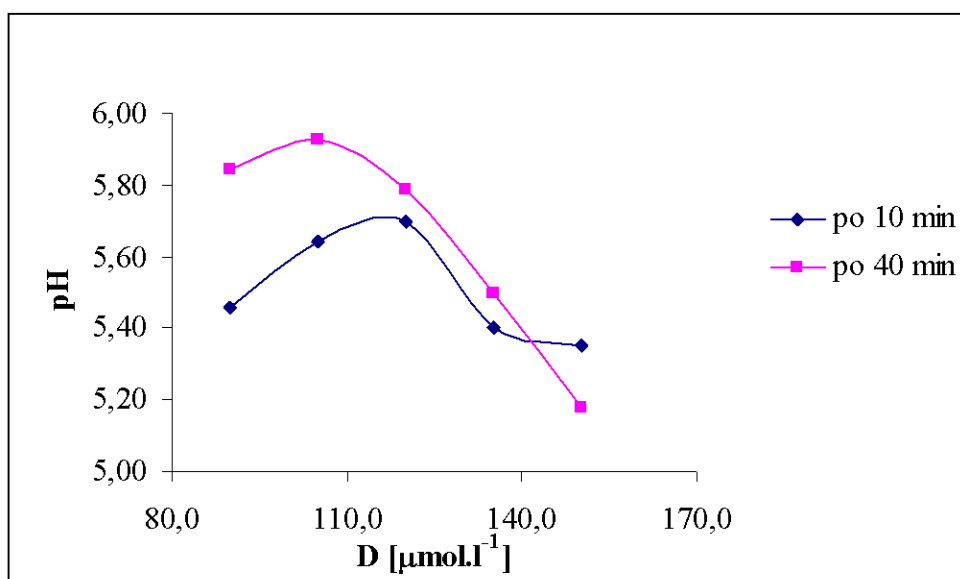
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254} (10)$	$A_{254} (40)$	$A_{387} (10)$	$A_{387} (40)$
90,030	5,458	5,843	0,039	0,047	0,023	0,027
105,041	5,640	5,925	0,034	0,029	0,016	0,019
120,015	5,696	5,789	0,035	0,028	0,017	0,017
135,063	5,400	5,500	0,06	0,037	0,043	0,027
150,037	5,351	5,181	0,082	0,054	0,082	0,044

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

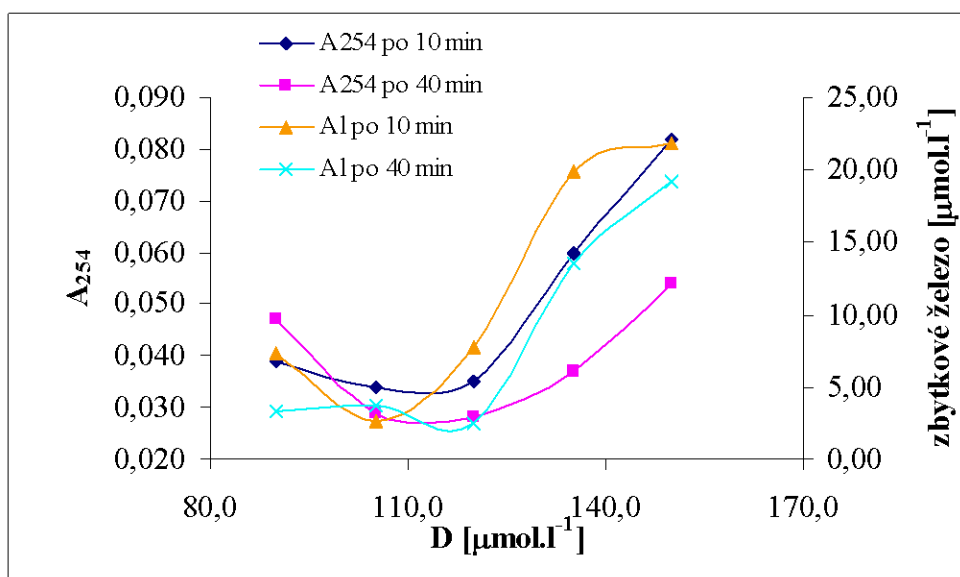
Tab.38: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk.Al}} (10)$	$A_{\text{zbytk.Al}} (40)$	$c_{\text{Al}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Al}} (40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
90,030	0,338	0,152	7,302	3,299
105,041	0,120	0,173	2,595	3,706
120,015	0,360	0,117	7,746	2,520
135,063	0,926	0,629	19,904	13,529
150,037	1,011	0,893	21,757	19,199

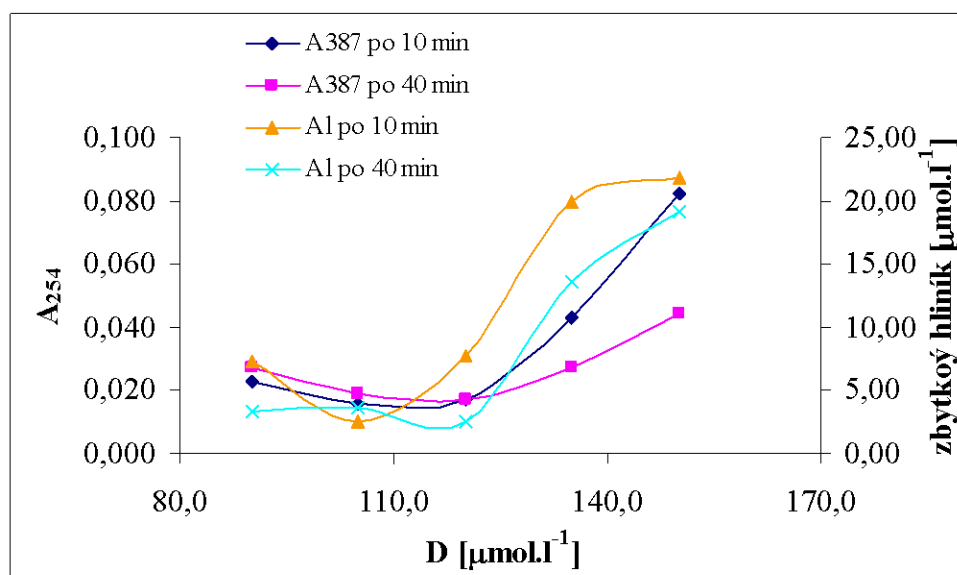
D je dávka koagulantu, A_{zbytkAl} je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.56: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.57: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.58: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 5$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.39: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

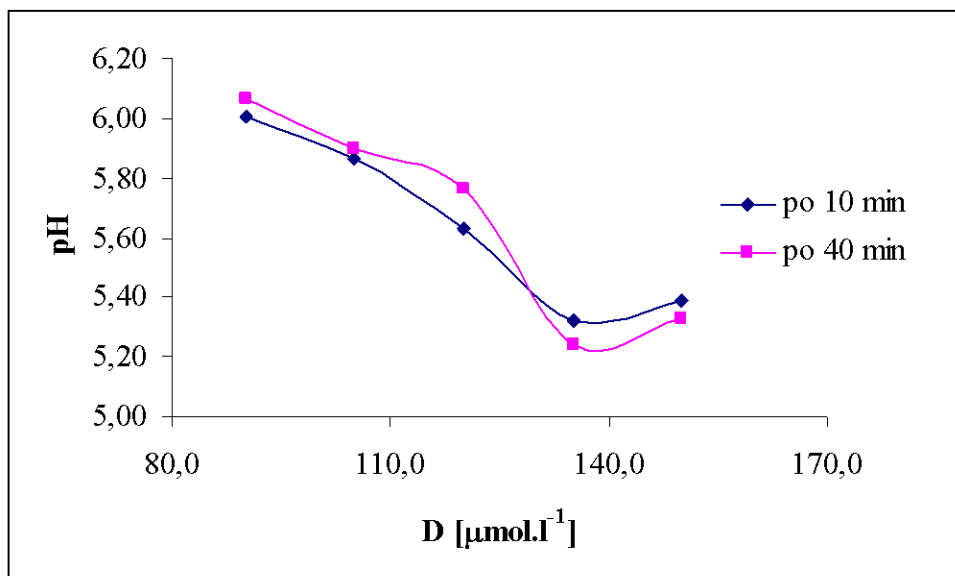
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254}(10)$	$A_{254}(40)$	$A_{387}(10)$	$A_{387}(40)$
90,030	6,007	6,067	0,065	0,1	0,056	0,1
105,041	5,868	5,897	0,042	0,038	0,023	0,024
120,015	5,631	5,763	0,055	0,041	0,041	0,033
135,063	5,325	5,243	0,112	0,072	0,102	0,074
150,037	5,392	5,330	0,078	0,06	0,064	0,059

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

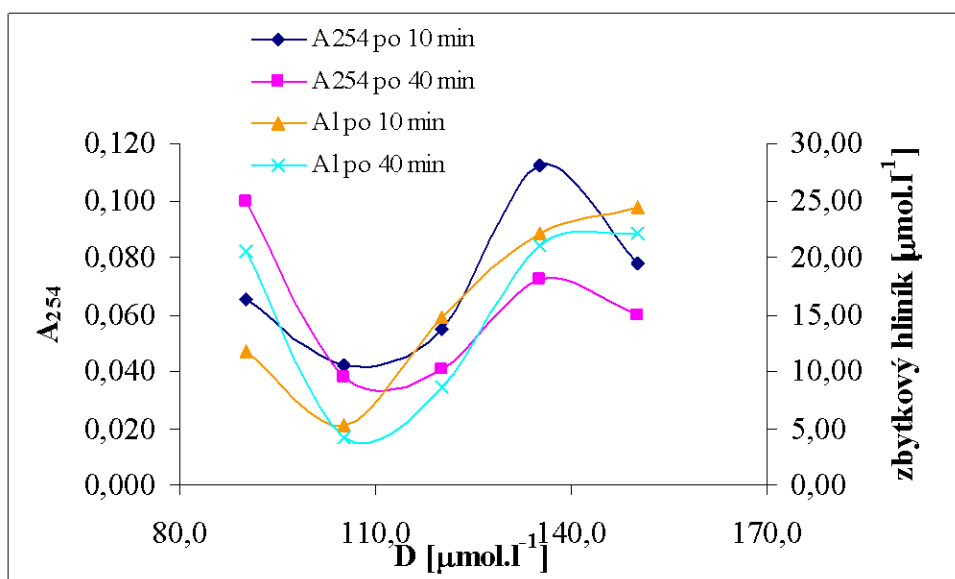
Tab.40: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk. Al}}(10)$	$A_{\text{zbytk. Al}}(40)$	$c_{\text{Al}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Al}}(40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
90,030	0,546	0,955	11,787	20,571
105,041	0,249	0,197	5,337	4,262
120,015	0,68	0,401	14,678	8,636
135,063	1,025	0,974	22,053	20,979
150,037	1,13	1,026	24,314	22,090

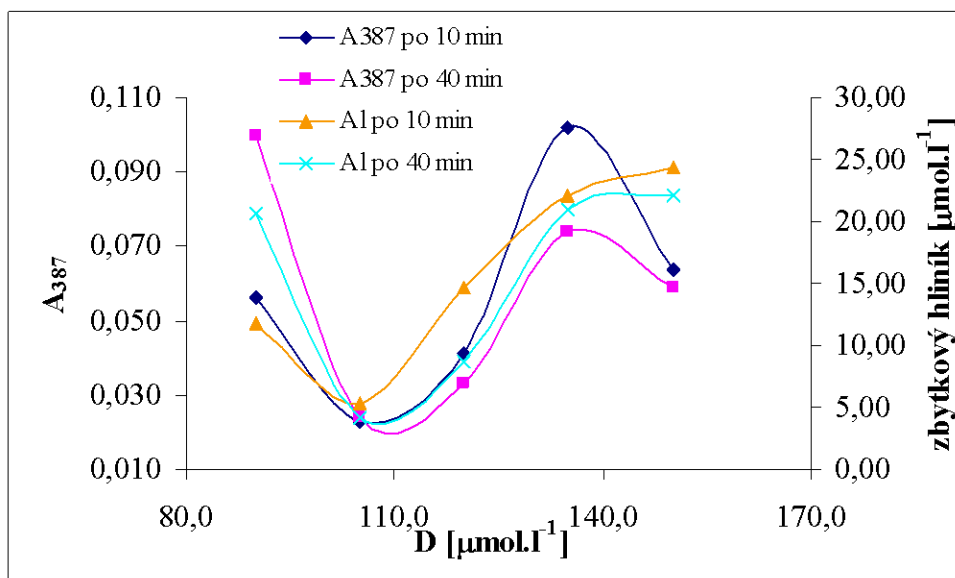
D je dávka koagulantu, $A_{\text{zbytk. Al}}$ je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.59: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.60: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.61: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

- Podmínky testu: $t = 6$ min; $g = 5000$ ot./min

Tab.41: Naměřené hodnoty pro koagulaci s hlinitým koagulantem

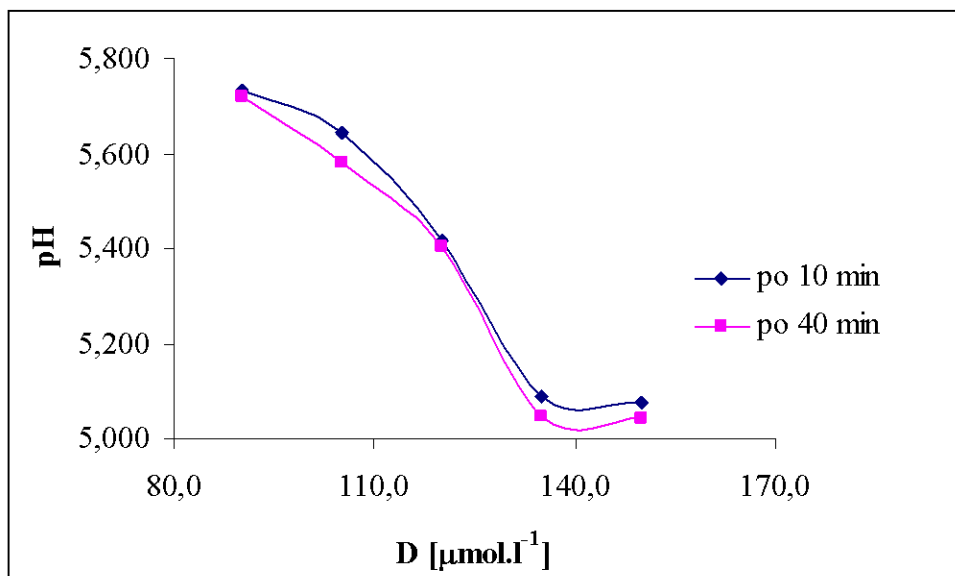
$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	pH_{10}	pH_{40}	$A_{254} (10)$	$A_{254} (40)$	$A_{387} (10)$	$A_{387} (40)$
90,030	5,731	5,722	0,042	0,05	0,024	0,041
105,041	5,644	5,581	0,04	0,032	0,029	0,018
120,015	5,417	5,403	0,055	0,044	0,036	0,036
135,063	5,088	5,048	0,151	0,092	0,128	0,089
150,037	5,077	5,044	0,16	0,119	0,14	0,116

D je dávka koagulantu, $A_{254, 387}$ je absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm

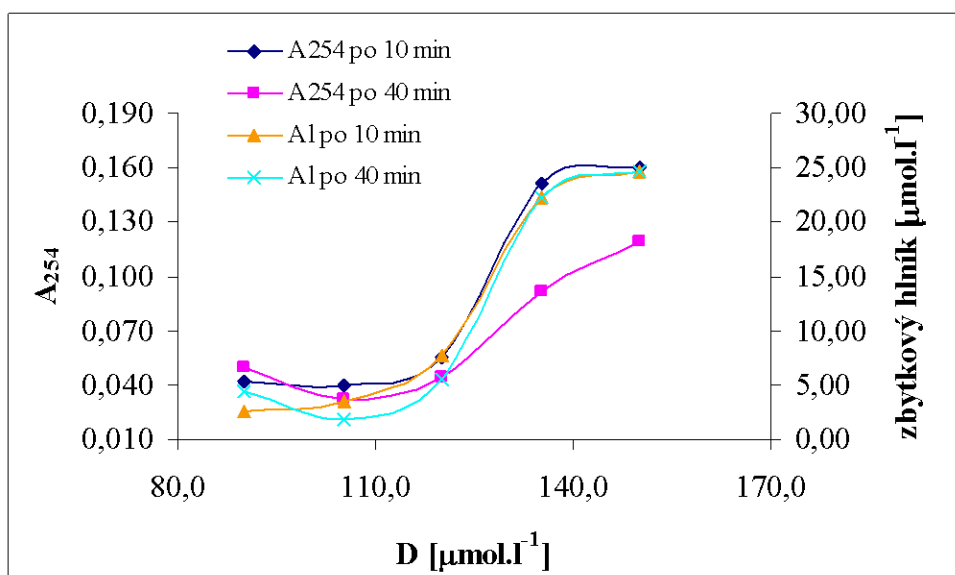
Tab.42: Naměřené a vypočítané hodnoty pro koagulaci hlinitým koagulantem

$D[\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$A_{\text{zbytk.Al}} (10)$	$A_{\text{zbytk.Al}} (40)$	$c_{\text{Al}}(10) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$	$c_{\text{Al}} (40) [\mu\text{mol.l}^{-1}]$
90,030	0,125	0,212	2,669	4,448
105,041	0,160	0,086	3,410	1,816
120,015	0,364	0,259	7,821	5,560
135,063	1,144	1,035	22,350	22,239
150,037	1,184	1,145	24,574	24,611

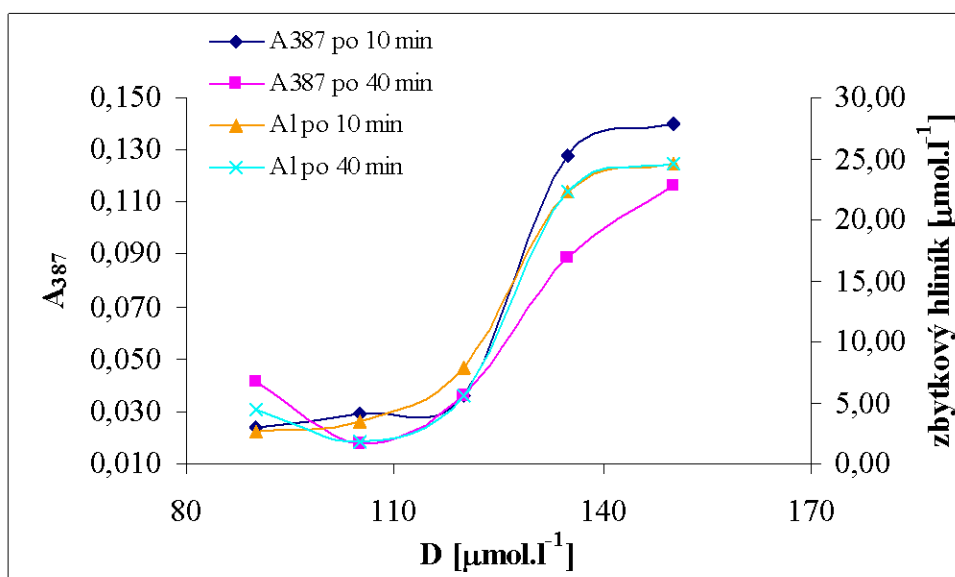
D je dávka koagulantu, A_{zbytkAl} je zbytková absorbance při vlnové délce 580 nm, $c_{10, 40}$ jsou zbytkové koncentrace koagulantu pro čas 10 a 40 min



Obr.62: Závislost pH na dávce hlinitého koagulantu



Obr.63: Závislost A_{254} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu



Obr.64: Závislost A_{387} a zbytkové koncentrace hliníku na dávce hlinitého koagulantu

4.1.3 Celkové zhodnocení

Do celkového zhodnocení bylo zařazeno především porovnání obou odstředivých zrychlení, 4500 a 5000 ot./min pouze u železitého koagulantu. Z časových důvodů nebylo provedeno měření při 4500 ot./min pro hlinitý koagulant. Proto bylo provedeno porovnání hlinitého a železitého koagulantu při 5000 ot./min. Vše je znázorněno jak tabelově, tak i graficky (viz níže)

Tab. 43: Naměřená A_{254} při 4500 a 5000 ot./min

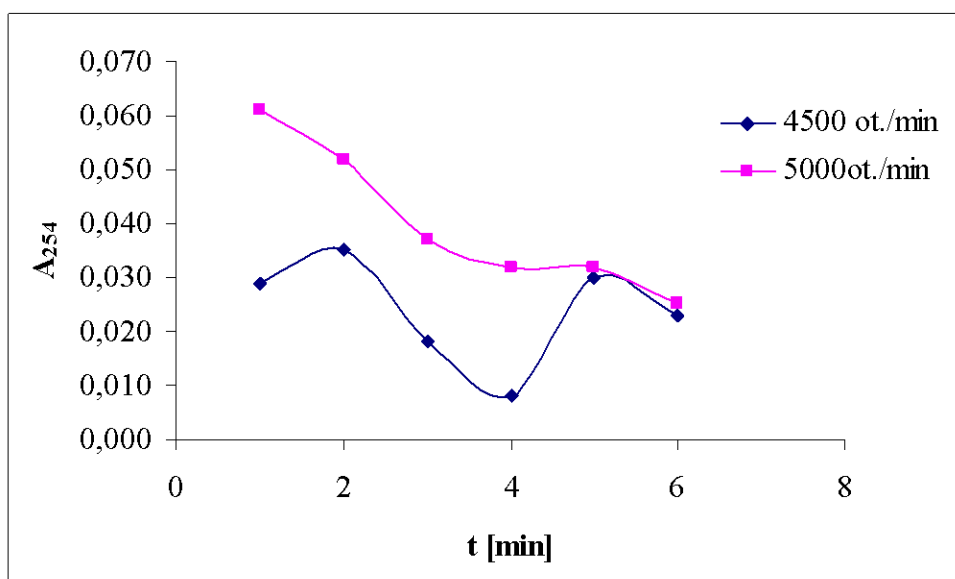
t [min]	A_{254} (4500 ot./min)	A_{254} (5000 ot./min)
1	0,029	0,061
2	0,035	0,052
3	0,018	0,037
4	0,008	0,032
5	0,030	0,032
6	0,023	0,025

t je doba působení centrifugace, A_{254} je absorbance naměřena při vlnové délce 254 nm

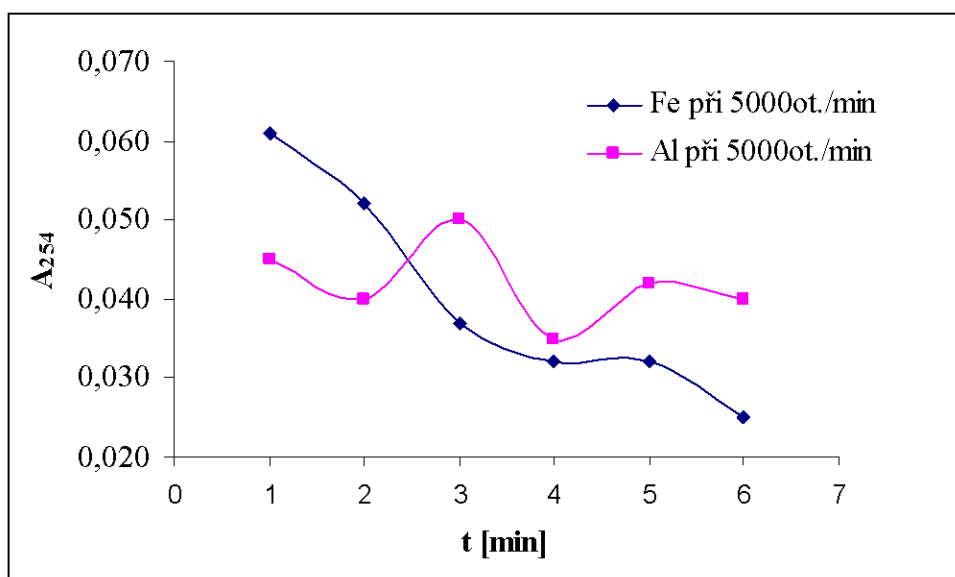
Tab. 44: Naměřené hodnoty A_{254} při 5000 ot./min pro hlinité a železité koagulanty

t [min]	A_{254} (Fe)	A_{254} (Al)
1	0,061	0,045
2	0,052	0,04
3	0,037	0,05
4	0,032	0,035
5	0,032	0,042
6	0,025	0,04

t je doba působení centrifugace, A_{254} je absorbance naměřena při vlnové délce 254 nm



Obr. 65: Závislost A_{254} na čase působení centrifugace při 4500 a 5000 ot./min pro železitý koagulant



Obr. 66: Závislost A_{254} železitého a hlinitého koagulantu při 5000 ot./min na čase působení centrifugace

5 ZÁVĚR

Pro tuto práci byla připravená modelová surová voda, jejíž složení je popsáno výše. Získané data z měření jsou vypracovány výše jak tabelově, tak i graficky. Koagulační testy byly prováděny se dvěma typy koagulantů, a to síran železitý a síran hlinitý. Pro oba typy koagulantů byly stanoveny optimální dávky pro úpravu modelové vody. Pro síran železitý platí hodnota $142,33 \mu\text{mol.l}^{-1}$, což v přepočtu na koncentraci celého roztoku činí 40mg.l^{-1} . Pro síran hlinitý byla stanovena hodnota $105,041 \mu\text{mol.l}^{-1}$, v přepočtu pak 35mg.l^{-1} . Z uvedených hodnot je zřejmé, že síran hlinitý je pro úpravu vody vhodnějším koagulantem než síran železitý i vzhledem k tomu, že byly použito větší množství hliníku než bylo potřeba.

Úkolem této práce však nebylo hledat optimální dávku koagulantů. V tomto měření byly především sledovány a hledány optimální podmínky koagulace a centrifugace. Bylo sledováno odstředivé zrychlení g a doba jeho působení t . Byly zvoleny dvě hodnoty odstředivého zrychlení, a to 4500 a 5000 ot./min pro síran hlinitý. Pro síran hlinitý byla z časových důvodů zvolena pouze jedna hodnota, a to 5000 ot./min. Doba působení odstředivého zrychlení byla zvolena v rozmezí 1 – 6 min. Z uvedených hodnot, jak v tabulkách, tak i v grafech je patrné, že pro oba typy koagulantů je optimální doba působení 4 minuty při 5000 ot./min. Při porovnání 4500 a 5000 ot./min bylo zjištěno, že k lepšímu odstranění koagulantů docházelo při 4500 ot./min v čase 4 min.

Byly sledovány i ostatní parametry, jako pH, A_{254} , A_{387} a samozřejmě i zbytková koncentrace koagulantů, které se zjišťovaly po 10 a 40 minutové agregaci. Co se týče pH pro síran železitý byly stanoveny hodnoty v rozmezí 4 – 5. Pro síran hlinitý, byly tyto hodnoty v rozmezí 5,5 – 6. Z tabulek i grafů je zřejmé, že 40-ti minutová agregace ukazuje lepší výsledky, především v nižších hodnotách absorbancí a zbytkových koncentrací koagulantů. Tímto se potvrzuje předpoklad, že při delším čase agregace je dosahováno lepších výsledků.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Leenheer, J. A.; Croue, J. P.: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environ.Sci. Tech*, 2003, vol. 37, no.1, pp. 18A-26A.
- [2] Pivokanský, M.; Kloucek, O.; Pivokanská L.: Evaluation of the production, composition and aluminium and iron complexation of algogenic organic matter. *Wat. Res.*, 2006, vol. 40, no. 16, ISSN 3045-3052
- [3] Macdonald S.; Bishop, A. G.; Prenzler, P. D.; Robards, K.: Analytical chemistry of freshwater hucic substance. *Analit. Chim. Acta*, 2004, vol. 527, pp. 105-124.
- [4] Barreto, S. R. G.; Notami, J.; Barreto, W. J.: Origin of Dissolved Organic Karbon Studies by UV-VIS Spectroscopy. *Acta hydrochim.hydrobiol*, 2003, vol. 31, pp. 513-518. ISSN 0323-4320.
- [5] Stumm, W.; Morgan, J. J.: Chemical aspects of coagulation. *J. AWWA*, 1962, vol. 54, pp. 971-994. ISSN 1551-8833.
- [6] Organic matter in water [online]. Dostupné z: http://www.oup.com/uk/orc/bin/9780199274994/vanlou_ch12.pdf
- [7] Matilainen, A.; Lingvist, N.; Korhonen, S.; Tuhkanen, T.: Removal of NOM in the different stages of water treatment process. *Environ. Int* 2002. vol. 28, pp. 457-465. ISSN 0160-4120
- [8] Piccolo, A.: The supramolecular structure of hucic substance, *Soil. Sci.* 2001 vol. 166, no. 11. pp. 810-832. ISSN 0038-075X.
- [9] Edwards, G. A.; Amirtharajah, A.: Removing Color Cause by Humic Acids. *J. AWWA*. 1985, vol. 77. no. 3, pp. 50-57. ISSN 1551-8833.
- [10] Nikolau, A. D.; Lekkas, T. D.: The Role of Natural Organic Matter During Formation of Chlorination By-products: a Review. *Acta hydrochim.hydrobiol*. 2001, vol. 29, pp. 63-77. ISSN 0323-4320.
- [11] Uyguner, C. S.; Neobolet, M.: Evaluation of hucic acid photocatalytic degradation by UV-VIS and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*. 2005, vol. 101, pp. 267-274. ISSN 0920-5861.
- [12] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. přepracované vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 340 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [13] Marhaba, T. F., Pu, Y.: Rapid delineation of hucic and non-humic organic matter fractions in water. *J. Hazard. Meter*, 2000, vol. A73, pp. 221-234.
- [14] Bennet, L. E.; Drikas M.: The evaluation of colour in natural waters. *Wat. Res.* 1993, vol. 27, no. 7, pp. 1209-1218. ISSN 0043-1354.
- [15] Chin, P.; Suken, G.; O'Longhlin, E.: Molecular Weight, Polydispersity and Spectroscopic Properties of Aquatic Hucic Substance. *Environ. Sci. Technik*, 1994, vol. 28, pp. 1853-1858. ISSN 0013-936X.
- [16] Kriš, J.; Čermáková, M.; Šimko, V.: Nové technologie úpravy vody a ich uplatnění na Slovensku. In: *Sborník z konferencie PITNÁ VODA, Tábor 31.5. - 3.6. 1999*. s. 171-278. ISBN 80-238-4159-9.
- [17] Žáček, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. 1. vyd. Brno: NOEL 2000, 1999. 239 s. ISBN 80-86020-22-2.
- [18] Tuček, F.; Chudoba, J.; Koniček, Z.: *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1977. 494 s.

- [19] Tan, Y.; Kilduff, J. E.; Kitis, M.; Karanfil, T.: Dissolved organic matter removal and disinfection byproducts formation control using ion exchange. *Desalination*. 2004, vol. 176, pp. 189-200. ISSN 0011-9164.
- [20] Owen, D. M.; Amy, G. L.; Chowdhury, Z. K.; Paode, R.; McCoy, G.; Viscoli, K.: NOM characterization and treatability, *J. AWWA*, 1995, vol. 87, no. 1, pp. 46-63. ISSN 1551-8833.
- [21] Bolto, B.; Dixon, D.; Eldridge, R.; King, S.: Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange, *Wat. Res.*, 2002, vol 36, pp. 5066-5073. ISSN 3045-3052.
- [22] Jacangelo, J. G.; DeMarco, J.; Owen, D. M.; Randtke, S. J.: Selected processes for removing NOM: an overview, *J. AWWA*, vol. 87, no. 1, pp. 64-77. ISSN 1551-8833.
- [23] Macdonald, S.; Bishop, A. G.; Prenzler, P. D.; Robards, K.: Analytical chemistry of freshwater hucic substance, *Analit. Chim. Acta*, 2004, vol. 527, pp. 105-124.
- [24] Pivokonská, L.: *Vliv fyzikálních a chemických parametrů na úpravu povrchových vod s obsahem huminových látek*, Praha, 2007. Disertační práce na Fakultě stavební Českého vysokého učení technického, Katedra zdravotního a ekologického inženýrství. Vedoucí disertační práce Doc. RNDr. Dana Komínková, Ph.D.
- [25] Martovská, L.; Šišková, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online] poslední revize 28. 7. 2005 [cit. 13. 4. 2008]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/
- [26] Záborská, J. a kol.: *Laboratorní metody v technologii vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1997. 168 s. ISBN 80-7080-272-3
- [27] Malý, J.; Malá, J.: *Chemie a technologie vody*, 2. vyd. Brno: NOEL 2000, 1996. 331 s. ISBN 80-86020-50-9
- [28] Moore, W. J.: *Fyzikální chemie*, 2. vyd. Praha: SNTL, 1981. 974 s.
- [29] Lyklema, J.: Surface chemistry of colloids in connection with stability In: Ives, J. K.: The scientific basis of flocculation. *Sijthoff and Nordhoff Int. Publishers*, 1978, Alphen a Rij, Netherlands, pp. 3-36
- [30] Verwey, E. J.; Overbeek, J. T. G.: Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier*, 1948, Amsterdam. ISSN 0013-7952
- [31] Derjagin, B. V.; Landau, L.: Theory of stability of strongly charged lyophobic sols and of adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochimica, USSR*, 1941, vol. 14, pp. 633-662.
- [32] Amirtharajah, A.: Coagulation-rejuvenation for a classical process, *Wat. Eng. Manag.*, 1990, vol. 137, no. 12, pp. 25-35.
- [33] Jiang, J. Q.; Graham, N. J. D.: Preliminary evaluation of the performance of new pre-polymerised inorganic coagulants for lowland surface water treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 1998, vol. 37, no. 2, pp. 121-128. ISSN 0273-1223
- [34] Mutl, S.; Polášek, P.; Pivokonský, M.; Klouček, O.: The influence of G and T on the course of aggregation at the treatment of medium polluted surface water. *Wat. Sci. Technol.-Wat. Suppl.*, 2006, vol. 6, no. 1, pp. 211-218. ISSN 0273-1223.
- [35] Kryut, H. R.: Colloid Science I,II. *Elsevier Publishing Co.*, 1952, New York, ISSN 0013-7952
- [36] Smoluchowski, M.: Three lectures on diffusion, Brown's molecular movements and the coagulation of colloid parts, *Physikalische Zeitschrift*, 1916, vol. 17, pp. 585-599.

- [37] Mutl, S.; Polášek, P.; Knesl, B.; Pivokonský, M.: Vliv intenzity a doby míchání na průběh a účinnost separačních procesů. *Sborník konference PITNÁ VODA TÁBOR 2001, W&ET Team České Budějovice*, 2001, s. 80-88, ISBN 80-238-7058-0
- [38] Lagwankar, A. L., Gemmel, R. S.: A size-density relationship for flocs. *J. AWWA*, 1968, vol. 60, pp. 1040-1046. 1551-8833.
- [39] Pivokonsky, M.; Pivokonska, L.; Tomaskova, H.: Aggregation capability of a fluidized layer of granular material during treatment of water with high DOC and low alkalinity. *Proc. IWA Conference „Particle Separation”*, 2007, Toulouse.
- [40] Mutl, S.; Knesl, B.: Application of fluidised layer of granular material to the treatment of surface water. Part 1: aggregation efficiency of the layer. *J. Wat. Suppl. Res. Technol.-Aqua*, 1999, vol. 48, no. 1, pp. 24-30.
- [41] Tesařík, I. a kol.: *Vodárenství. Technický průvodce, svazek 7*, Praha: SNTL, 1985, 488 s.
- [42] Dolejš, P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky-interakce teorie a praxe. Zkrácená verze habilitační práce*. Brno, VUTUM, 2003, 39 s.
- [43] Žáček, L.: *Technologie úpravy vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1998, 65 s., ISBN 80-214-1257-7.
- [44] Dolejš, P.: Stanovení optimálních dávek při úpravě huminových vod koagulací I a II, *Vodní hospodářství*, 1994, roč. 44, č. 3, s. 2-5. 1211-0760.
- [45] Horáková, M.: *Analytika vody*, 2. vyd., Brno: 2003, 335 s., ISBN 80-7080-520-X.
- [46] Tambo, N. Watanabe, Y.: *Physical characteristics of flocs I. The floc density function and aluminium floc*, *Water Resarch*, 1979, vol. 13, no.5, pp. 409-419.
- [47] Some humifulvate [online]. Last revision-13th January 2006.[cit.14.4.2008]. Dostupné z: www.enerex.ca/articles/some_somehumifulvate_science.htm.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

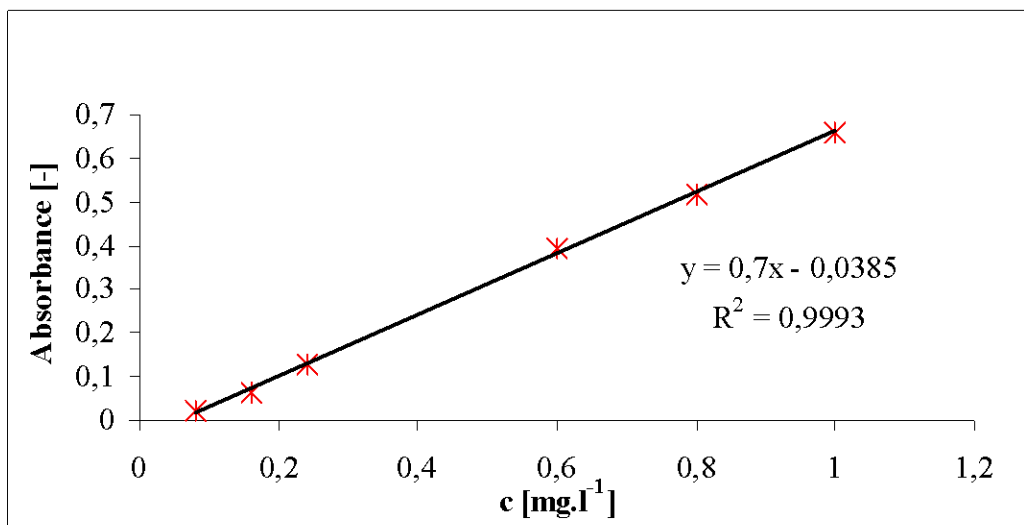
AOL	algal organic matter (organická hmota z řas)
DLVO	Derjagin, Landau, Verset, Oerbeek
KNK _{4,5}	kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5
NMR	nukleární magnetická rezonance
NOM	natural organic matter (přírodní organická hmota)
OM	organic matter (organická hmota)
SEC	size exclusion chromatography (
UV	ultrafialové záření

Symboly

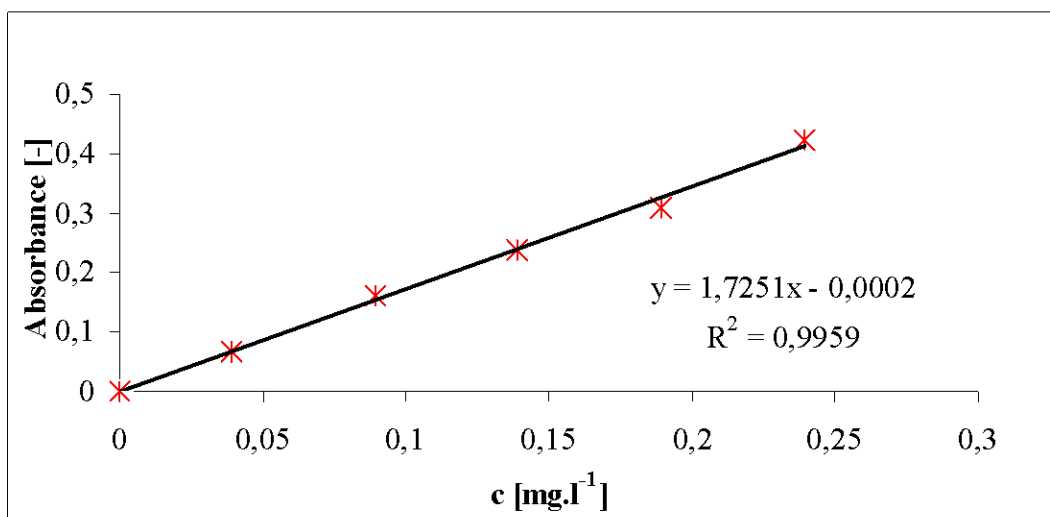
b	efektivní objem částice
β	konstanta při výpočtu počtu částic
C_a	Campovo číslo
D	difúzní koeficient
d_{min}	minimální průměr částice
dv	změna rychlosti proudění
dy	vzdálenost
ε_a	koeficient vyjadřující poměr srážek
F_t	tečná síla
F_W	adhezní síla
G	gradient rychlosti
\bar{G}	střední gradient rychlosti
g	gravitační konstanta
γ	úhel mezi směrem působení tečné síly a rovinou kolmou na směr pohybu kapaliny
η	dynamická viskozita
i, j	označení částice typu i, j
K	rovnovážná konstanta
k	konstanta zahrnující vliv chemických faktorů
K_{vdW}	van der Waalsova konstanta
N	počet částic
N_1	počet primárních částic
N_2	počet sekundárních částic
N_3	počet terciálních částic
N_A	Avogadrova konstanta
n_t	počet zbylých částic
π	Ludolfovo číslo
P	příkon míchadla

R	plynová konstanta
r	poloměr částice
R_a	reakční poloměr
ρ_F	hustota kapalné fáze
ρ_S	hustota tuhé fáze
t	čas
T	termodynamická teplota
τ	tečné napětí
t_S	doba sedimentace
u	sedimentační rychlost
V	objem částice
ζ	zeta potenciál

7 PŘÍLOHY



Příloha 1: Kalibrační řada pro železitý koagulant



Příloha 2: Kalibrační řada pro hlinitý koagulant